

THÈSE

présentée à l'UNIVERSITÉ DE NANCY I

pour obtenir le titre de

DOCTEUR D'UNIVERSITÉ

par

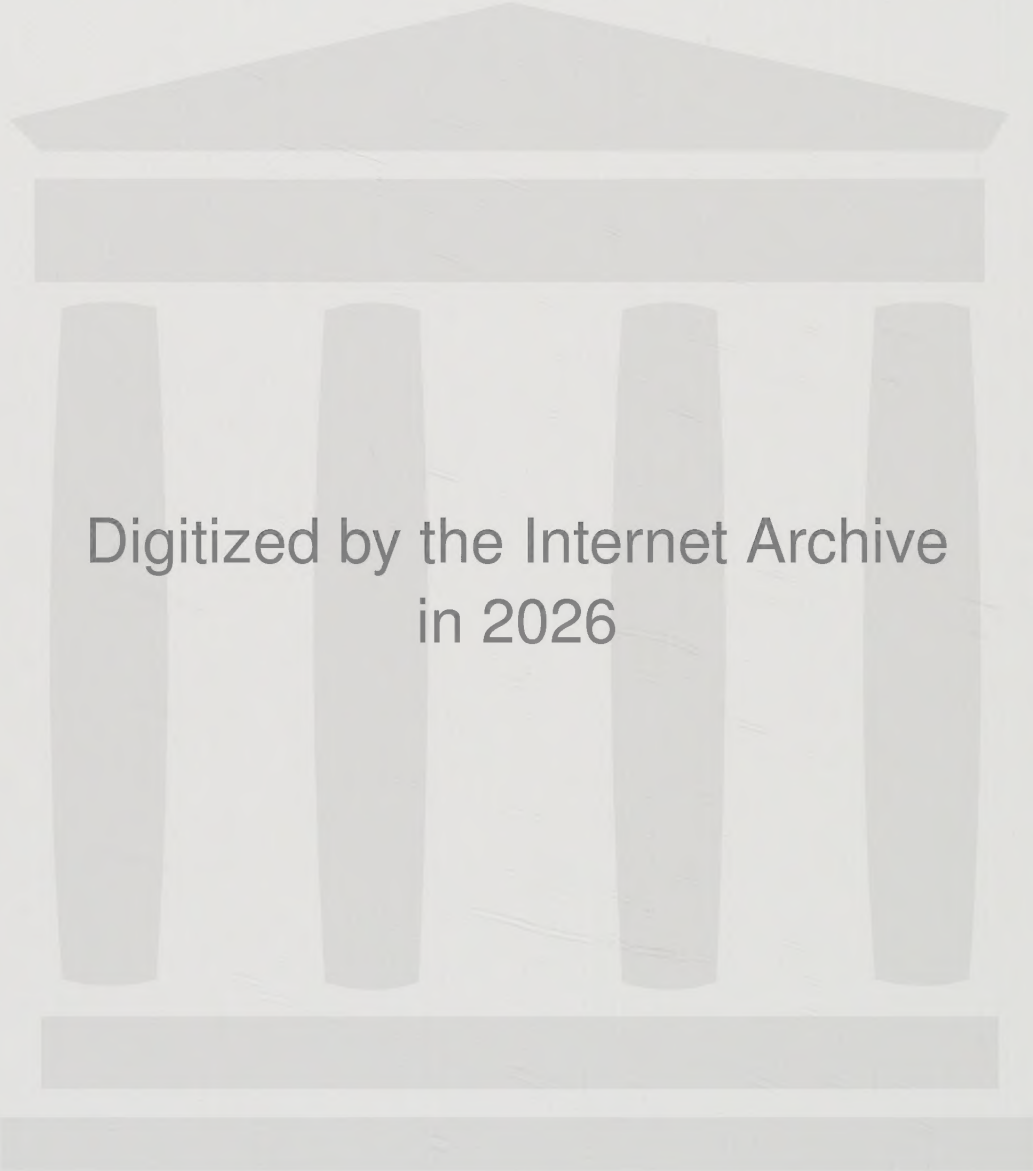
Pierre STRIMER

SPECTRES D'ABSORPTION DE QUELQUES TERRES RARES
DANS L'INFRAROUGE LOINTAIN ENTRE 4 ET 300 K,
ACTION D'UN CHAMP MAGNETIQUE DE 50 k Oe

Soutenue publiquement le 28 septembre 1971 devant la Commission d'Examen

JURY :

Messieurs BIZETTE, *président*
HADNI, *examinateur*
PAULMIER, *examinateur*
LECOMTE, *invité*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551918_0006

THÈSE

présentée à l'UNIVERSITÉ DE NANCY I

pour obtenir le titre de

DOCTEUR D'UNIVERSITÉ

par

Pierre STEINER

SPECTRES D'ABSORPTION DE QUELQUES TERRES RARES
DANS L'INFRAROUGE LOINTAIN ENTRE 4 ET 300 K.
ACTION D'UN CHAMP MAGNÉTIQUE DE 50 k Oe

Soutenue publiquement le 28 septembre 1981 devant la Commission d'Examen

UN

Membres du JURY : M. J. J. J.

M. J. J. J.

M. J. J. J.

M. J. J. J.



THÈSE

présentée à l'UNIVERSITÉ DE NANCY I

pour obtenir le titre de

DOCTEUR D'UNIVERSITÉ

par

Pierre STRIMER

SPECTRES D'ABSORPTION DE QUELQUES TERRES RARES
DANS L'INFRAROUGE LOINTAIN ENTRE 4 ET 300 K,
ACTION D'UN CHAMP MAGNETIQUE DE 50 k Oe

Soutenue publiquement le 28 septembre 1971 devant la Commission d'Examen

JURY :

Messieurs BIZETTE, *président*
HADNI, *examineur*
PAULMIER, *examineur*
LECOMTE, *invité*

THÈSE

présentée à l'UNIVERSITÉ DE NANCY I

pour obtenir le titre de

DOCTEUR D'UNIVERSITÉ

par

Pierre STRIMER

SPECTRES D'ABSORPTION DE QUELQUES TERRES RARES
DANS L'INFRAROUGE LOINTAIN ENTRE 4 ET 300 K,
ACTION D'UN CHAMP MAGNÉTIQUE DE 50 k Oe



Reçu par la Bibliothèque le 25 septembre 1971 après la Commission d'Examen

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

AVANT PROPOS

Ce travail a été exécuté sous la direction de Monsieur le Professeur HADNI dans son laboratoire de l'Université de NANCY 1.

Nous sommes heureux de lui exprimer toute notre reconnaissance pour les nombreux enseignements et encouragements qu'il nous a constamment prodigués. Qu'il soit assuré de notre entier dévouement pour toute la confiance qu'il a bien voulu nous accorder.

Que Monsieur le Professeur BIZETTE, Monsieur le Professeur PAULMIER et Monsieur LECOMTE veuillent bien trouver ici l'expression de nos vifs remerciements pour avoir bien voulu nous faire l'honneur d'être de notre Jury.

Nous tenons également à remercier très vivement nos camarades du laboratoire et à souligner que sans leur compétence et leur participation active au sein de l'équipe, ce travail n'aurait jamais abouti.

P R E F A C E

=====

Il y a une dizaine d'années, le Professeur HADNI introduisait les techniques cryogéniques dans son laboratoire.

Très vite, les spectres à basse température que nous observions dans l'infrarouge lointain, conduisaient à des résultats intéressants. Certains cristaux refroidis devenaient transparents et des mesures sur des terres rares permettaient d'envisager la possibilité de transitions électroniques dans l'infrarouge lointain.

Plus tard, nous confirmions effectivement l'existence de telles transitions, et la nécessité de travailler avec un champ magnétique externe se faisait de plus en plus pressante. Seulement la technologie des mesures avec champ magnétique produit par des bobines supraconductrices implique la maîtrise des récepteurs refroidis.

Le plan de notre travail traduit cette évolution :

- Etude d'un bolomètre
- Réalisation d'un cryostat pour l'étude de l'effet Zeeman
- Spectres avec décomposition des niveaux sous l'effet d'un champ magnétique.

PLAN DU TRAVAIL

=====

PREFACE

Ire PARTIE

ETUDE D'UN BOLOMETRE AU GERMANIUM DOPE AU GALLIUM EN
VUE DE LA DETECTION DE L'INFRAROUGE LOINTAIN.

- I - Introduction.
- II - Description du récepteur.
- III - Métallurgie du matériau. Détermination de la concentration en gallium.
- IV - Variation de la résistance en fonction de la température.
- V - Calcul de la variation de température en tenant compte du courant de mesure.
- VI - Calcul du signal.
- VII - Calcul direct de la réponse, à courant constant et en régime lent, à partir de la courbe qui donne R en fonction de i.
- VIII - Etude de la variation du signal en fonction de la fréquence de modulation et calcul de la constante de temps thermique du bolomètre.
- IX - Variation de la résistance en fonction du courant de mesure.
 - Application de la détermination d'un ordre de grandeur pour le flux non modulé parvenant au bolomètre.

- Application à la détermination de la conductance thermique G des fils de fixation.
- Calcul de la capacité calorifique C et de la chaleur spécifique c .
- X - Variation du signal en fonction du courant de mesure i .
- XI - Etude du bruit.
- XII - Calcul de la puissance équivalente de bruit (NEP).
- XIII - Comparaison du bolomètre avec un récepteur du type de Golay.

IIème PARTIE

INSTRUMENTATION POUR L'ETUDE DE L'EFFET ZEEMAN DANS L'INFRAROUGE LOINTAIN.

- I - Introduction
- II - Description du cryostat.
- III - Description de la bobine et de son utilisation.
- IV - Description du bolomètre.
- V - Description du spectromètre.

IIIème PARTIE

SPECTRES D'ABSORPTION DE QUELQUES TERRES RARES DANS L'INFRAROUGE LOINTAIN.

- I - Introduction.
- II - Chlorure anhydres de terres rares.
 - Chlorure de praséodyme.
 - a) Transitions dipolaires électriques.
 - b) Transitions dipolaires magnétiques.

- Chlorure de samarium.
- Chlorure d'erbium.
- Chlorure de dysprosium.

III - Gallate de dysprosium.

IV - Fluorures de terres rares.

- Introduction.
- Fluorure de lanthane
- Fluorure de praséodyme, fluorure de lanthane dopé au praséodyme.
 - a) instrumentation et résultats
 - b) discussion
- Fluorure de néodyme, fluorure de lanthane dopé au néodyme.
 - a) instrumentation et résultats
 - b) discussion
- Fluorure de cerium, fluorure de lanthane dopé au cerium
- Fluorure de lanthane dopé à l'erbium.

CONCLUSION

REFERENCES

ETUDE D'UN BOLOMETRE AU GERMANIUM DOPE AU GALLIUM

EN VUE DE LA DETECTION DE L'INFRAROUGE LOINTAIN

I - INTRODUCTION

Le bolomètre au germanium a été inventé par LOW et depuis sa dernière publication en 1961 (1) au moins six auteurs (2) à (7) ont décrit des bolomètres au germanium à grande sensibilité dans l'infrarouge lointain. Cet intérêt est motivé par la sensibilité extraordinaire annoncée par LOW (1) que la Puissance Equivalente de Bruit, ou Noise Equivalent Power (NEP) exprime au mieux :

$$NEP \approx 10^{-13} \text{ W Hz}^{-1/2} \text{ à } 2 \text{ K.}$$

Il faut rappeler que le récepteur pneumatique du type de Golay considéré comme le meilleur récepteur thermique travaillant à température ambiante présente un $NEP \approx 10^{-10} \text{ W Hz}^{-1/2}$. LOW faisait gagner d'un coup trois ordres de grandeur !

Les caractéristiques des bolomètres décrits après la publication de LOW sont quelque peu contradictoires. En 1965, Jones et coll. de Texas Instruments (2) décrivent un bolomètre au germanium dont le rapport signal sur bruit n'est pas sensiblement meilleur que celui d'un récepteur de Gobay. Mais, ils indiquent que cette performance est susceptible d'être améliorée dans un rapport trois. En 1968, les données de Oka et coll. de l'Université d'OSAKA (3) ne sont pas encore exceptionnelles avec un NEP $\approx 10^{-11}$ W Hz^{-1/2}. Ensuite Adachi et coll. des laboratoires de Recherche d'Hitachi (4) décrivent en 1969 un NEP $\approx 4 \cdot 10^{-12}$ W Hz^{-1/2}. Par contre, Richards (5), Yoschinaga et Nakagawa (6) mentionnent en 1970 un NEP $\approx 8 \cdot 10^{-13}$ W Hz^{-1/2}. Une importante étude publiée en 1968 par Zwerdling et coll. (7) conclue à un NEP $\approx 2 \cdot 10^{-12}$ W Hz^{-1/2}. Ces contradictions apparentes résultent des difficultés rencontrées dans la fabrication d'un matériau convenablement dopé, dans la réalisation d'un cryostat et d'une optique conduisant les radiations sur le cristal où elles doivent être absorbées, et dans la construction d'un préamplificateur particulièrement soigné pour ne pas augmenter le rapport Bruit sur Signal.

Nous avons montré (8) qu'il y avait lieu de considérer le NEP du bolomètre seul et le NEP du bolomètre associé à son électronique et à son système optique. Les conditions dans lesquelles le NEP a été déterminé doivent être précisées afin d'être à même de comparer les différentes valeurs mentionnées. Pour notre part, nous arrivons à un NEP du bolomètre avec son électronique et son optique de

$$\text{NEP} \approx 6 \cdot 10^{-12} \text{ W Hz}^{-1/2} \quad (9)$$

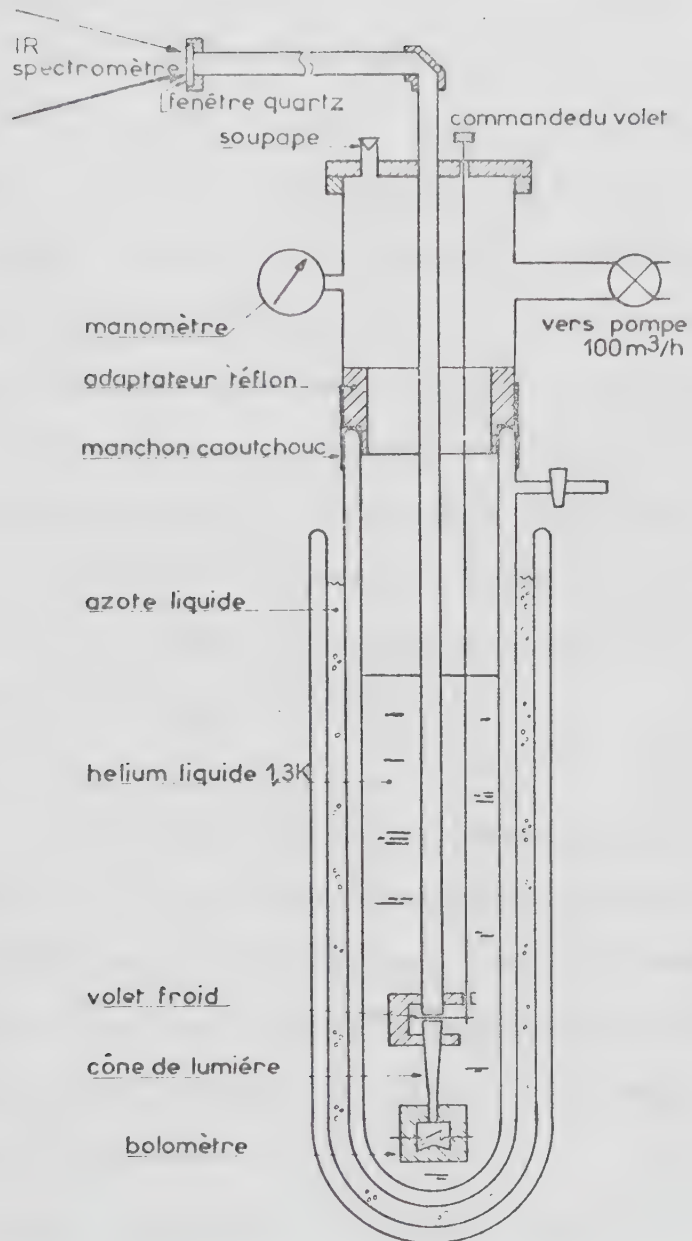


Figure 1 : Schéma d'ensemble d'un bolomètre

II - DESCRIPTION DU RECEPTEUR

La figure 1 représente l'ensemble du dispositif utilisé. Les radiations issues de la fente de sortie d'un spectromètre à réseau (10 p.642) sont conduites vers la cellule de mesure par un guide de lumière. La branche horizontale en laiton ($\varnothing$ 12 mm, $e = 1$ mm, $L = 700$ mm) est reliée à la branche verticale en acier inoxydable ($\varnothing$ 12 mm, $e = 0,2$ mm, $L = 900$) par un miroir d'angle. Un cône de lumière de 4° d'angle au sommet permet d'arriver à la cellule avec un guide de lumière de 7 mm de diamètre. La cellule est immergée dans l'hélium liquide. La température du bain est obtenue par abaissement de la pression au moyen d'une pompe à palettes de 100 m³/h isolée par un ballast de 50 litres. La température est déterminée à partir de la pression du gaz au dessus du liquide, mesurée au moyen d'une jauge de MacLeod.

La cellule joue évidemment un rôle très important et sa mise au point a posé quelques problèmes :

Le flux infrarouge doit arriver dans une cavité à l'intérieur de laquelle la plaquette de germanium doit être disposée de telle sorte que les rayons viennent la frapper le plus grand nombre de fois.

L'étanchéité de la cellule plongée dans l'hélium liquide superfluide doit être parfaite. Si un peu d'hélium gazeux venait à entrer, l'équilibre thermique du germanium serait perturbé et la sensibilité diminuerait.

Les fils de connexions électriques ne doivent pas échauffer les supports sur lesquels sont soudés les fils du germanium. Un des supports est soudé à la masse de la cellule.

Nous avons réalisé deux modèles de cellule représentés sur la figure 2 et destinés à être utilisés avec des jeux de vase dewar en verre. Dans les deux cas, l'étanchéité de la fenêtre de quartz ou de corindon est réalisée avec un joint d'indium. Le joint est préalablement formé et se présente sous forme d'une rondelle de 2 mm de large et de 0,1 mm d'épaisseur.

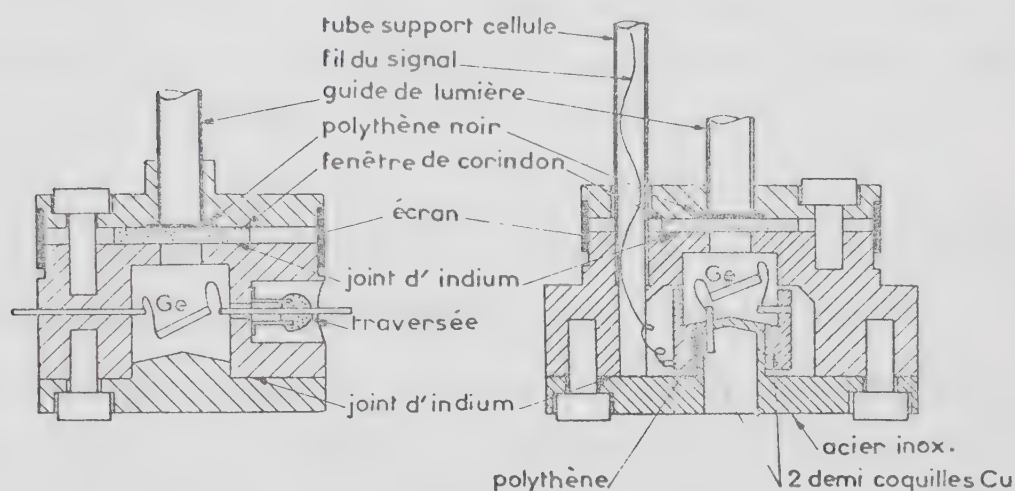


Figure 2 : Schéma des deux modèles de cellules utilisées.

La bride et la portée de joint sont soigneusement rodées et suffisamment rigides pour ne pas se déformer lors de la mise en pression de la lame et des différents cycles thermiques. Six vis d'acier de 4 mm de diamètre assurent l'écrasement du joint d'indium et sont serrées jusqu'à un couple de 10 cm/kg.

Dans la première cellule les supports des fils du germanium sont constitués d'une part d'une tige de cuivre de 1 mm de diamètre soudée à la cellule, et d'autre part d'une traversée hermétique du type soudure verre-kovar étanche à basse température. Cette disposition est simple et permet d'avoir une cellule indépendante du montage. Le fil électrique baignant dans l'hélium liquide est donc parfaitement refroidit. Seulement, il est toujours à craindre que l'étanchéité de la perle se détériore dans le temps ou que des impuretés viennent se condenser sur le verre diminuant l'isolement qui doit être très élevé ($R > 1000 \text{ M}\Omega$).

Nous avons réalisé en variante une cellule reliée à l'extérieur du cryostat par un tube d'acier inoxydable à l'intérieur duquel passe le fil électrique. Cette solution est plus sûre et permet de contrôler l'étanchéité en cours de fonctionnement en reliant la cellule à un détecteur de fuite à hélium. Deux coquilles en cuivre sont serrées sur le noyau creu aménagé sur le fond démontable de la cellule. Une feuille de 0,1 mm d'épaisseur de polythène dans lequel est inclus du noir de fumée, est insérée entre le noyau et les coquilles afin de réaliser l'isolement électrique. Le fil électrique en constantan de faible diamètre est soudé sur une des coquilles, le fil relié au germanium sur l'autre.

Le bolomètre B est une plaque de germanium de dimensions $7 \times 7 \times 0,8 \text{ mm}^3$ suspendue par quatre fils de cuivre ayant chacun une longueur de 10 mm et un diamètre de 0,10 mm.

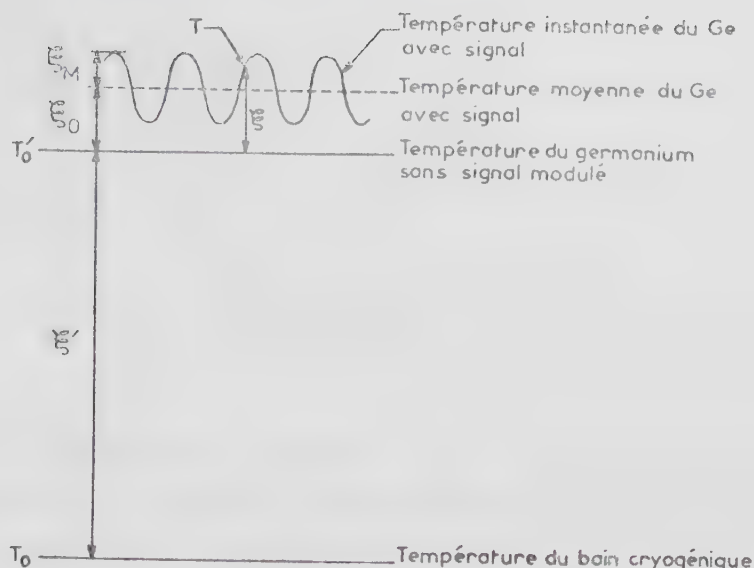


Figure 3 : Schéma montrant l'élévation de température du bolomètre

Soit T_0 la température du bain cryogénique (figure 3) et T'_0 la température que prend la plaquette de germanium. L'élévation de température $\xi' = T'_0 - T_0$ provient de la puissance électrique moyenne dissipée et du rayonnement thermique qui arrive au récepteur en l'absence de tout signal modulé. On réduit le domaine spectral de ce rayonnement par la traversée de filtres froids (corindon + polythène noir). Le flux qui arrive sur le cristal est modulé dans une portion de l'espace que le récepteur voit sous un angle Ω .

$$\text{Soit} \quad \Delta L = \frac{\Delta L_M}{2} (1 - \cos \omega t) \quad (1)$$

la variation de luminance, où ω représente la fréquence angulaire de modulation du faisceau, et ΔL_M l'amplitude de la modulation de luminance. On montre (10 p. 264) qu'il en résulte une variation de température $T - T'_0 = \xi$ du bolomètre B, de la forme

$$\xi = \xi_0 + \xi_M \sin (\omega t + \varphi) \quad (2)$$

$$\text{avec } \xi_0 = \frac{A \Omega \Delta L_M \alpha}{2 G} \quad (3)$$

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{G}{C\omega}$$

$$\xi_M = \frac{\Omega \Delta L_M \alpha A}{2 G \sqrt{1 + \omega^2 \tau^2}} \quad (4)$$

A est la surface du bolomètre

α la fraction d'énergie absorbée par le bolomètre dans les conditions de l'expérience

G représente la perte d'énergie par conduction dans l'unité de temps et pour une différence de température de 1° (exprimé en Watt deg⁻¹, par exemple).

C la capacité calorifique du bolomètre

$C = cVp$ si :

- c représente la chaleur spécifique du germanium à la température T de l'expérience
- p la masse spécifique
- V le volume du bolomètre

$\tau = C/G$ étant la constante de temps thermique du bolomètre .

ΔL_M s'exprime en Watt sr⁻¹ m⁻²; le numérateur de l'expression (4) s'exprime donc en Watt, le dénominateur en Watt deg⁻¹ et la formule est bien homogène. Elle suppose évidemment que la puissance électrique W dissipée dans le bolomètre est constante. Ce n'est qu'une première approximation puisque la résistance dépend de la température. On verra au § V qu'en toute rigueur, dans le calcul de ξ , il faut ajouter ΔW au terme $\Omega \Delta L_M \alpha A$.

Pour détecter les variations du flux qui arrive sur la

plaquette B, on utilise justement le fait que la résistance d'une plaquette de germanium activé avec des impuretés du groupe III est très sensible à la température au-dessous de 4 K. La figure 4 donne le schéma du dispositif de mesure de la résistance du bolomètre.

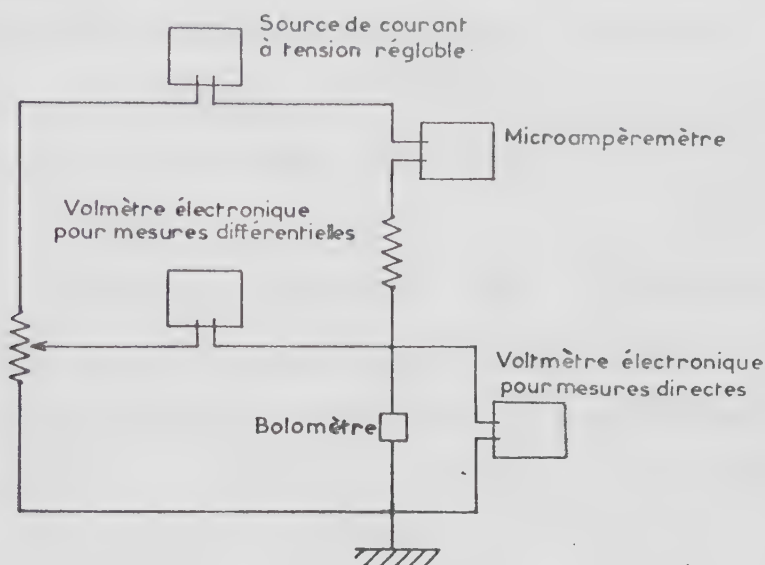


Figure 4 : Schéma du dispositif de mesure de la résistance du bolomètre

III - METALLURGIE DU MATERIAU. DETERMINATION DE LA CONCENTRATION EN GALLIUM

Les monocristaux de germanium dopé au gallium sont préparés au laboratoire des Matériaux de la Compagnie THOMSON-C.S.F. par la méthode Czochralski. Ce procédé permet d'obtenir les lingots homogènes de grandes dimensions. Le tirage étant effectué à volume de bain variable, la concentration en gallium dans le lingot varie suivant un profil caractéristique en fonction de la position de la jonction solidifiée. La concentration de dopant

devant être centrée sur $3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, l'étude a porté sur le contrôle du dopage. Le coefficient k de ségrégation du gallium dans le germanium a été déterminé dans les conditions opératoires réelles, et $k = 0,142$ pour une vitesse de tirage de $2,7 \text{ cm/h}$.

Le réglage de la concentration du bain est effectué en préparant d'abord un échantillon de germanium dont la concentration en gallium est environ 10^{18} à 10^{19} cm^{-3} . Il servira à doper le germanium à la concentration désirée.

La concentration de gallium dans le cristal est mesurée par effet Hall sur différentes sections du lingot de façon à localiser la zone à dopage convenable. La variation de composition est faible en tête de lingot et la zone utilisable s'étend sur 20 à 30 mm ($2 \cdot 10^{16}$ - $3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$).

Des précautions particulières de pureté sont fixées en ce qui concerne les traitements de décapage des matériaux et des creusets. Le taux de compensation des échantillons ainsi obtenus a pu être estimé en exploitant les courbes de variation de la constante de Hall avec la température. Sa valeur est d'environ 10^{16} cm^{-3} pour un échantillon dont $N_A - N_D = 3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, N_A étant la concentration en accepteurs, et N_D la concentration en donneurs.

Les détecteurs sont découpés en parallélépipèdes de $7 \times 7 \times 0,8 \text{ mm}^3$ à l'aide d'une scie à fil diamanté. Deux contacts sont élaborés sur les faces $7 \times 0,8 \text{ mm}^2$ par électrolyse d'indium en milieu alcalin, l'échantillon ayant préalablement été décapé dans une solution de CP4 (acide acétique glacial 250, brome pur 6, acide fluorhydrique 250, acide nitrique fu-

mant 400). Ce traitement au CP4 est extrêmement important et chaque fois que nous n'effectuons qu'un décapage à l'acide fluorhydrique nous observons une augmentation du niveau de bruit en fonction du courant. Deux fils d'amenée de courant en cuivre sont soudés à l'indium à l'aide d'un fer à souder en présence de chlorure de zinc, Cl_2Zn . L'élimination du chlorure de zinc s'effectue en laissant l'échantillon dans de l'eau désionisée bouillante pendant 10 mm. On verra que dans ces conditions le bruit du récepteur à 2 K est environ deux fois et demie plus grand que le bruit Johnson pour des courants n'excédant pas 20 μA .

IV - VARIATION DE LA RESISTANCE AVEC LA TEMPERATURE

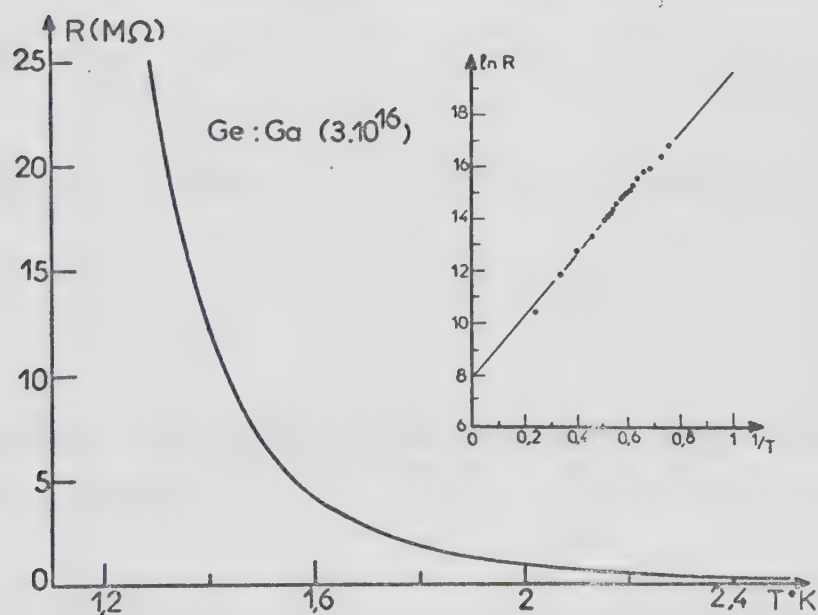


Figure 5 : Résistance de la plaquette de germanium en fonction de la température.

La figure 5 donne la résistance R de la plaquette de germanium en fonction de la température. Pour cette mesure, l'échantillon est mis en contact avec l'hélium liquide et le courant de mesure est suffisamment faible pour ne pas provoquer d'échauffement sensible. Dans le médaillon supérieur, on a représenté $\ln R$ en fonction de $1/T$ et l'on voit qu'entre 4 K et 1,2 K la relation est sensiblement linéaire. On pose :

$$R = R_0 e^{E/kT} \quad (5)$$

$$\text{soit } \ln R = \ln R_0 + \frac{E}{k} \frac{1}{T} \quad (6)$$

L'ordonnée à l'origine donne $\ln R_0 = 8$, soit $R_0 = 3\,000\ \Omega$ et la pente donne $E/k \approx 11,6\ \text{K}$, soit $E \approx 16 \cdot 10^{-16}\ \text{ergs} = 10^{-3}\ \text{eV}$

$$\frac{1}{R} \frac{\Delta R}{\Delta T} = - \frac{E}{k} \frac{1}{T^2} \quad (7)$$

Par suite, à l'amplitude ξ_M de la modulation de température correspond une amplitude $\Delta R_M/R$ de la modulation de la résistance du bolomètre

$$\frac{\Delta R_M}{R} = \frac{E}{k} \frac{1}{T^2} \xi_M \quad (8)$$

Il reste à voir si l'amplitude ξ_M est bien donnée par l'équation (4).

V - CALCUL DE LA VARIATION DE TEMPERATURE EN TENANT COMPTE DU COURANT DE MESURE

L'expression de ξ donnée par la formule (4) suppose que la variation d'énergie interne est égale à la variation du flux lumineux absorbé, c'est à dire que la puissance électrique W apportée par le courant de mesure est constante. En pratique, le courant i est obtenu à partir d'une source de tension fixe V_0

et d'une résistance R_s en série avec le bolomètre (figure 10),
d'où

$$i = \frac{V_o}{R_s + R}$$

La résistance d'entrée du préamplificateur est supposée beaucoup plus grande que R_s et son influence est négligée dans le calcul du signal. Par suite la puissance,

$$W = R \frac{V_o^2}{(R_s + R)^2}$$

dépend de R , donc de T , et se trouve modulée.

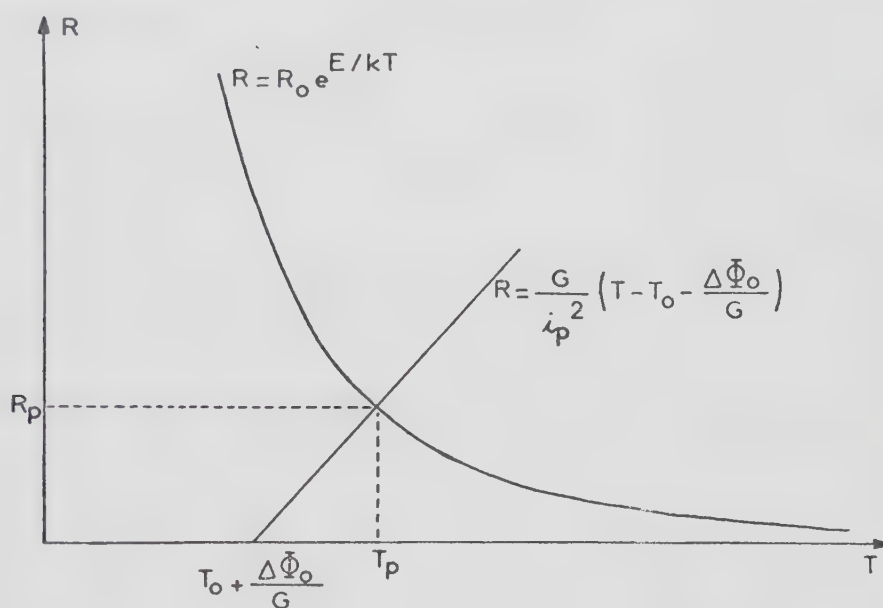


Figure 6 : Détermination graphique du point de fonctionnement.

Pour déterminer le point de fonctionnement moyen correspondant à un courant i_p , et à un flux non modulé absorbé $\Delta\Phi_0$, nous utilisons le graphique figure 6 où sont représentées les équations :

$$R = R_0 e^{E/kT} \quad (5)$$

$$T = T_0 + \frac{\Delta\Phi_0}{G} + \frac{R i_p^2}{G}$$

soit
$$R = \frac{G (T - T_0)}{i_p^2} - \frac{\Delta\Phi_0}{i_p^2} \quad (9)$$

où $R i_p^2$ représente la puissance électrique dissipée dans le germanium. Les équations (5) et (9) forment un système de deux équations à deux inconnues R et T . La solution du système est donnée par les coordonnées R_p et T_p du point d'intersection P des deux courbes. On montre alors que :

$$\xi_M = \frac{A \Omega \Delta L_M \alpha}{2 G_p (1 + \omega^2 \tau_p^2)^{1/2}} \quad (10)$$

$$G_p = G - \gamma \frac{R_s - R_p}{R_s + R_p} i_p^2$$

G_p représente la conductance thermique effective avec

$$\gamma = \left[\frac{dR}{dT} \right]_p$$

τ_p est la constante de temps thermique effective : $\tau_p = C/G_p$

VI - CALCUL DU SIGNAL

Du fait que ξ varie de façon sinusoïdale et garde une amplitude faible, R varie aussi de façon sinusoïdale et à l'amplitude ξ_M des variations de température, correspond l'amplitude $(\Delta R)_M$ des variations de résistance.

$$(\Delta R)_M = \xi_M \left(\frac{dR}{dT} \right)_p = \xi_M \gamma \quad (11)$$

Il en résulte un signal d'amplitude

$$(\Delta V)_M = \left(\frac{dV}{dR} \right)_p (\Delta R)_M$$

et l'on montre (11) que la sensibilité en flux

$$S'_O = \frac{2 (\Delta V)_M}{A \Omega \Delta L_M}$$

s'écrit :

$$S'_O = \frac{\alpha \gamma i_p}{G_p (1 + \omega^2 \tau_p^2)^{1/2}} \cdot \frac{R_s}{R_s + R_p} \quad (12)$$

Application numérique

Pour $T_O = 1,3 \text{ K}$ et une résistance de charge $R_s = 5 \text{ M}\Omega$ à 300 K , nous avons observé un maximum de signal pour $i = 3 \mu\text{A}$. Dans ces conditions :

$$T = 1,6 \text{ K}, \quad R = 4 \text{ M}\Omega, \quad \gamma = -18 \cdot 10^6 \text{ } \Omega/^{\circ}\text{K}$$

par ailleurs :

$$G = 1,16 \cdot 10^{-4} \text{ W}/^{\circ}\text{K}, \text{ d'où } G_p = 1,34 \cdot 10^{-4} \text{ W}/^{\circ}\text{K}$$

et nous supposons $\omega \tau_p \ll 1$.

En prenant pour α la valeur $0,4$ nous trouvons à partir de la formule (12)

$$S'_O (\omega=0, \alpha=0,4) = 0,9 \cdot 10^5 \text{ V/W}$$

VII - CALCUL DIRECT DE LA REPONSE, A COURANT CONSTANT ET EN REGIME LENT, A PARTIR DE LA COURBE QUI DONNE R EN FONCTION DE i.

lorsqu'en maintenant constant le courant de mesure i, le bolomètre absorbe le flux $d\Phi$ d'énergie rayonnante, sa variation d'énergie interne dU n'est pas simplement égale à $d\Phi$, mais il faut écrire

$$dU = d\Phi + i^2 dR \quad (13)$$

puisque, du fait de l'augmentation de température, la résistance a varié de dR .

L'état du système est parfaitement déterminé par la température T, ou par la résistance R, et on peut arriver au même état final en augmentant R de dR par variation di du courant à flux constant.

Dans ce cas :

$$dU = d(Ri^2)$$

mais R est fonction de i, et

$$dU = 2 R i \left(\frac{di}{dR} \right)_{\Phi} dR + i^2 dR \quad (14)$$

En égalant les deux membres des équations (13) et (14), on a :

$$d\Phi + i^2 dR = [2 R i \left(\frac{di}{dR} \right)_{\Phi} + i^2] dR$$

soit :

$$d\Phi = 2 R i \left(\frac{di}{dR} \right)_{\Phi} dR \quad (15)$$

D'où la sensibilité en flux S'_0 dans le cas du bolomètre fonctionnant à courant constant :

$$S'_0 = \frac{dV}{d\Phi} = \frac{i \, dR}{2 R i \left(\frac{di}{dR} \right)_\Phi dR}$$

$$S'_0 = \frac{\left(\frac{dR}{di} \right)_\Phi}{2 R} \quad (16)$$

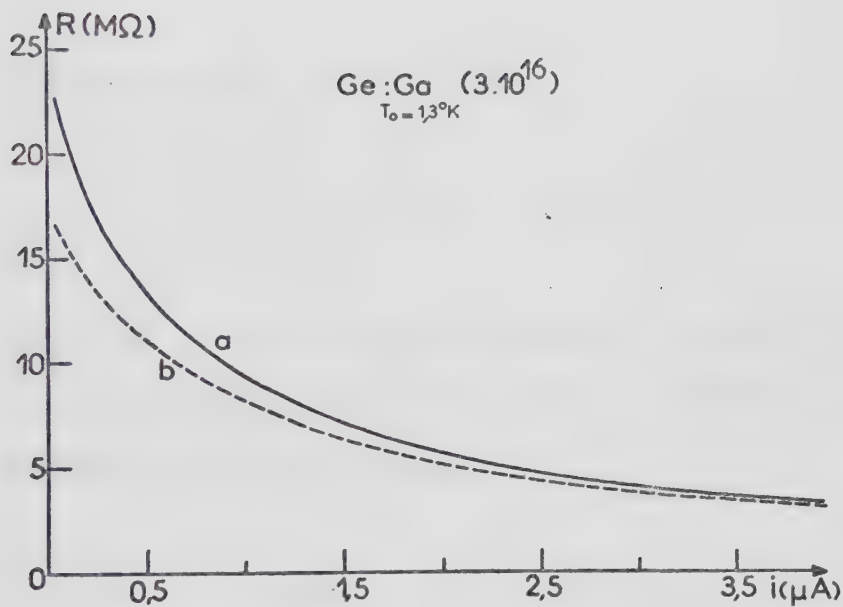


Figure 7 : résistance du bolomètre en fonction du courant de mesure pour une température du bain d'hélium de 1,3 K.

Courbe (a) : le guide de lumière est obturé par un volet plongé dans l'hélium liquide

Courbe (b) : le guide est ouvert

Il est facile de déterminer la courbe $R = f(i)$ pour un flux Φ constant (figure 7, courbe (b)), et de mesurer $(dR/di)\Phi$ pour une valeur de i .

Ainsi pour le courant de $3\mu A$:

$$dR/di \simeq 1,3 \cdot 10^{12} \Omega/A$$

$$R \simeq 4 \text{ M}\Omega$$

$$S'_0 = \frac{dV}{d\Phi} = \frac{1,3 \cdot 10^{12}}{2 \times 4 \cdot 10^6} = 1,6 \cdot 10^5 \text{ V/W}$$

$$S'_0 (\omega=0, \alpha=0,4) \simeq 0,6 \cdot 10^5 \text{ V/W}$$

VIII - ETUDE DE LA VARIATION DU SIGNAL EN FONCTION DE LA FREQUENCE DE MODULATION ET CALCUL DE LA CONSTANCE DE TEMPS THERMIQUE DU BOLOMETRE.

D'après la formule (12), pour $\omega^2 \tau^2 \ll 1$, S est indépendant de ω . Pour $\omega^2 \tau^2 \gg 1$, S varie comme $1/\omega$. La fréquence de coupure f_c entre ces deux régions est liée à la constante de temps τ par $\tau = \frac{1}{2 \pi f_c}$. La figure 8 montre la variation de la sensibilité en fonction de la fréquence pour une température du bain de 1,3 K, une résistance de charge de 5 M Ω et un courant de $3\mu A$ qui porte le germanium à 1,6 K. On voit que la fréquence de coupure se trouve vers 200 Hz, d'où la constante de temps τ_p au point P de fonctionnement :

$$\tau_p \simeq 0,8 \text{ ms.}$$

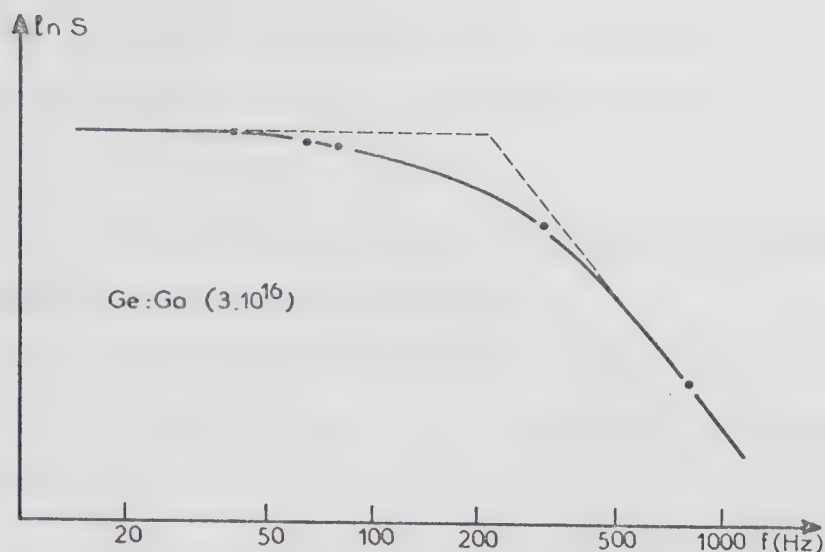


Figure 8 : Variation de la réponse du bolomètre en fonction de la fréquence pour une température du bain de 1,3 K et une température du germanium de 1,6 K
Courant de mesure de 3 μ A

IX - VARIATION DE LA RESISTANCE EN FONCTION DU COURANT DE MESURE.

La figure 7 donne la résistance du bolomètre en fonction du courant i de mesure pour la même température $T_0 = 1,3$ K du thermostat. La courbe (a) représente les mesures faites lorsque le guide de lumière est obturé par un volet métallique plongé dans l'hélium liquide. L'élévation de température du bolomètre est due uniquement au courant. Par contre, la courbe (b) donne la résistance du germanium lorsque, le guide étant ouvert, il ne reste que les filtres suivants :

- à l'extrémité à température ambiante : une lame de quartz ($e = 2$ mm) et une lame de polyéthylène noir ($e = 0,1$ mm)

- à l'extrémité refroidie : une lame de corindon ($e = 2 \text{ mm}$) et une lame de polyéthylène noir ($e = 0,1 \text{ mm}$)

La source modulée n'est pas en fonctionnement.

Application à la détermination d'un ordre de grandeur pour flux non modulé parvenant au bolomètre.

Pour une température du bain cryogénique et un courant donnés, l'ouverture du volet froid provoque une diminution de la résistance du guide de lumière. La même diminution de résistance peut être obtenue en maintenant le volet froid fermé et en augmentant le courant. A partir des courbes (a) et (b) de la figure 6, on détermine alors le supplément de puissance apporté. A la suite de cette mesure la puissance thermique, issue de l'enceinte à température ambiante et absorbée par le bolomètre, est évaluée à $2 \text{ } \mu\text{W}$.

Cependant, lorsqu'on obture l'entrée du guide de lumière par un volet métallique, on n'observe pas de variation appréciable du flux. Le guide se comporte donc comme un corps noir et sa transmission est très faible.

La lampe à vapeur de mercure éclairant directement l'entrée du guide (réseaux et filtres retirés) le récepteur détecte un signal vingt fois plus faible que celui produit par le guide, soit $1/20 \times 2 \cdot 10^{-6} \text{ W} = 10^{-7} \text{ W}$.

Application à la détermination de la conductance thermique G des fils de fixation

On utilise encore la courbe (a) de la figure 7 qui, pour

un courant déterminé, donne la valeur de R, ce qui permet de calculer la puissance électrique Ri^2 . Pour $i = 3 \mu A$, $R = 4 M\Omega$ et $Ri^2 = 36 \cdot 10^{-6} W$. Sur la figure 5 on voit que $R = 4 M\Omega$ lorsque $T = 1,6 K$.

L'élévation de température due au courant est donc $1,6 - 1,3 = 0,3 K$. On trouve alors

$$G = 36 \cdot 10^{-6} / 0,3 = 1,2 \cdot 10^{-4} W \text{ deg}^{-1}$$

Le germanium est maintenu par quatre fils de cuivre de 1 cm de longueur. La section totale des fils ($\varnothing = 0,1 \text{ mm}$) est $3,2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$, d'où en négligeant les pertes par rayonnement :

$$\lambda = 0,37 W \text{ cm}^{-1} \text{ deg}^{-1},$$

pour $T_{\text{moyen}} = \frac{1,6 + 1,3}{2} = 1,45^\circ K$. La valeur de λ varie avec T. Par exemple pour $T_{\text{moyen}} = 1,37 K$, on trouve $\lambda = 0,21 W \text{ cm}^{-1} \text{ deg}^{-1}$.

Calcul de la capacité calorifique C et de la chaleur spécifique c.

Nous avons déterminé au § VIII la constante de temps τ pour une température de bain égale à 1,3 K et une température du germanium égale à 1,6 K, soit $\tau = 0,8 \cdot 10^{-3} \text{ sec}$.

Par ailleurs, on connaît la valeur de G dans les mêmes conditions, soit $G = 1,2 \cdot 10^{-4} W \text{ deg}^{-1}$.

D'où pour $T = 1,6 K$

$$C = \tau G = 0,96 \cdot 10^{-7} J \text{ deg}^{-1}$$

Or le volume du bolomètre est

$$V = 0,7 \times 0,7 \times 0,08 = 4 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3$$

et la masse spécifique du germanium $\rho = 5,33$ d'où la chaleur spécifique du germanium :

$$c(1,6 \text{ K}) = 0,45 \cdot 10^{-6} \text{ J deg}^{-1} \text{ g}^{-1}$$

C'est une valeur très faible, mais on est très éloigné de la température de Debye du germanium (12) :

$$c_D \approx 5,441 \cdot 10^2 T^3 + 0,53 \cdot 10^2 T$$

En prenant $T = 1,6 \text{ K}$ on trouve :

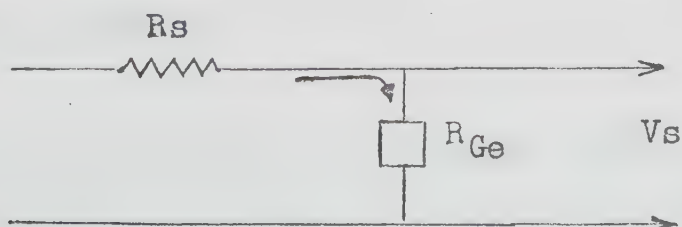
$$c = 3,13 \cdot 10^{-6} \text{ J deg}^{-1} \text{ g}^{-1}$$

Notons que Zwerdling (7) trouve :

$$c(1,65 \text{ K}) = 7 \cdot 10^{-6} \text{ J deg}^{-1} \text{ g}^{-1}$$

X - VARIATION DU SIGNAL EN FONCTION DU COURANT DE MESURE i

La sensibilité en flux donnée par la formule (12) peut être calculée avec $R_s = \infty$ pour différentes valeurs de i en déterminant chaque fois le point de fonctionnement sur le graphique de la figure 6. On obtient une fonction qui part de zéro pour un courant nul, passe par un maximum puis décroît lentement. Le maximum se présente pour un courant de $1 \mu\text{A}$. Ce calcul suppose que le courant est constant, c'est à dire la résistance de charge infinie. Dans les conditions de l'expérience, la résistance de charge est de $5 \text{ M}\Omega$. Elle a pour effet de réduire le signal d'autant plus que R est plus grand, c'est à dire le courant plus petit. D'une manière simplifiée on peut considérer le schéma suivant :



Si l'on considère R très petit devant la résistance d'entrée R_e de l'amplificateur :

$$\frac{dV_s}{dR} = i \left(\frac{R_s}{R_s + R} \right)$$

Dans les conditions d'utilisation du bolomètre $R = 1 \text{ M}\Omega$, $R_s = 5 \text{ M}\Omega$, on n'obtiendra que les 83 % du signal.

Pour $T_0 = 1,3 \text{ K}$ et $R_s = 5 \text{ M}\Omega$ le signal maximum se trouve atteint pour $i = 3 \text{ }\mu\text{A}$ (figure 9).

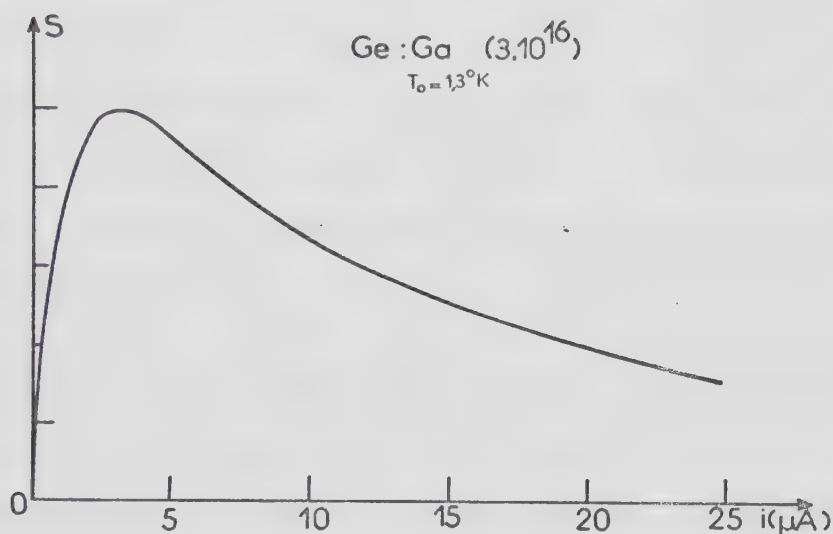


Figure 9 : Variation du signal en fonction du courant de mesure pour une température du bain de $1,3 \text{ K}$ et une résistance de charge de $5 \text{ M}\Omega$

XII - ETUDE DU BRUIT

Il n'est pas inutile de préciser que bien des efforts de mise au point du montage sont nécessaires avant d'arriver à des résultats satisfaisants.

De nombreuses mesures doivent être prises pour isoler le détecteur des vibrations mécaniques. La liaison entre le cryostat et la pompe à palettes de $100 \text{ m}^3/\text{h}$ a présenté quelques difficultés. Le tuyau à vide en caoutchouc est fixé sur deux blocs de béton de plus de 100 kg et distants d'environ 1 mètre.

Des perturbations de la pression de l'hélium au-dessus du bain cryogénique peuvent faire apparaître aux bornes du germanium un signal parasite de basse fréquence, environ 30 Hz, qui se superpose au signal de travail. Lorsque l'amplitude de ce parasite devient trop grande la détection synchrone ne peut plus isoler correctement le signal. On lutte contre cet inconvénient en agissant sur les dimensions et les formes du circuit de pompage (ballast, chicanes), et en déplaçant la fréquence de modulation.

D'autres précautions sont prises pour réduire le plus que possible les rayonnements de 50 Hz.

Nous avons utilisé un amplificateur commercial de $100 \text{ M}\Omega$ de résistance d'entrée (13). On remarque, figure 10, qu'il est bien adapté pour des résistances de source comprises entre $100 \text{ K}\Omega$ et $10 \text{ M}\Omega$ à 290K et 0,7 à $15 \text{ M}\Omega$ pour les résistances refroidies. Une résistance bobinée de $1 \text{ M}\Omega$ à 2 K donne le même bruit que le germanium à la même température.

Le bruit thermique d'une résistance s'écrit :

$$\overline{e_B^2} = 4 R k T \Delta f$$

avec k la C^{te} de Boltzmann = $1,38 \cdot 10^{-23}$
 T la température absolue °K

Δf la bande passante en Hz ($\Delta f = 1$)

R la résistance en ohm

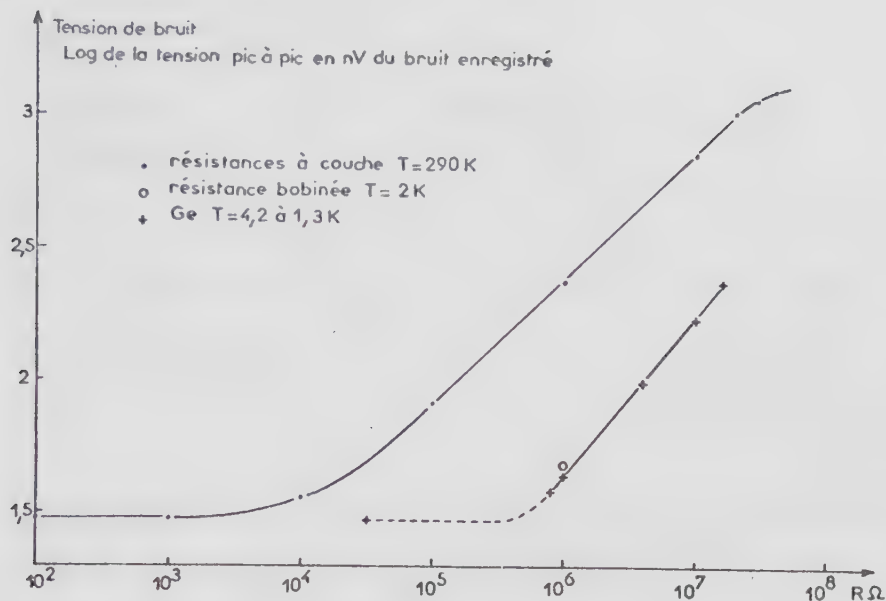


Figure 10 ; Niveau de bruit (log du bruit pic à pic mesuré sur l'enregistreur) pour des résistances au carbone à 290 K et la plaquette de germanium de 4,2 K à 1,3 K avec une fréquence de 80 Hz et une constante de temps de 1 seconde.

Nous avons déterminé la valeur numérique du bruit en comparant le bruit de la résistance testée avec le bruit produit par un générateur de bruit placé aux bornes de l'amplificateur.

Le bruit d'une résistance de 1 M Ω à 290 K est de 127 nV/ $\sqrt{\text{Hz}}$, nous mesurons la même valeur. Mais pour une résistance de 1 M Ω à 2 K qui donne un bruit de 10,5 nV/ $\sqrt{\text{Hz}}$ nous mesurons 2,4 fois plus. La contribution du bruit propre de l'amplificateur n'est donc pas excessive même dans le cas de résistances de source refroidies.

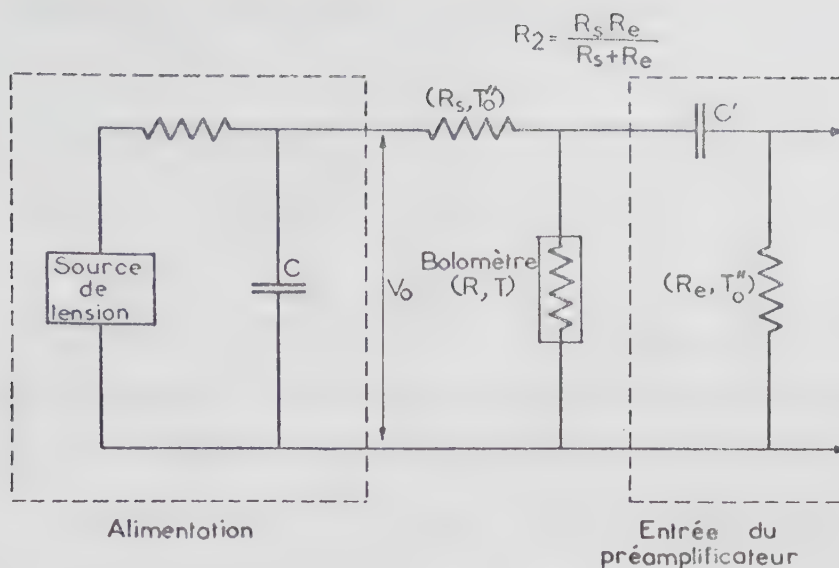


Figure 11 : Schéma du dispositif de polarisation et de liaison au préamplificateur

$$R_s = 5 \text{ M}\Omega, R_e = 100 \text{ M}\Omega \text{ d'où } R_2 \approx 5 \text{ M}\Omega$$

Dans le cas d'une résistance unique, le bruit Johnson avec $R = 4 \cdot 10^6 \Omega$, $T = 1,6 \text{ K}$ et $\Delta f = 1$, est $e_B = 19 \text{ nV}$. En fait, dans le montage que nous avons utilisé pour cette étude (figure 11) où C et C' sont des capacités de grandes valeurs, assimilées à des courts-circuits aux fréquence de travail, il faut considérer deux résistances en parallèle : la résistance R du germanium à la température T et la résistance R_2 à la température $T_o'' = 290 \text{ K}$. R_2 représente la résultante de la résistance R_s d'amenée du courant et de la résistance R_e d'entrée de l'amplificateur. L'expression du bruit s'écrit alors :

$$\overline{e_B}^2 = 4 k \Delta f \left(\frac{R \cdot R_2}{R + R_2} \right)^2 \left(\frac{T}{R} + \frac{T_o''}{R_2} \right) \quad (17)$$

Dans les conditions de l'expérience, pour le signal maximum, $T_0 = 1,3 \text{ K}$, $i = 3 \text{ } \mu\text{A}$, $R = 4 \text{ M}\Omega$, $T = 1,6 \text{ K}$, $R_2 = 5 \text{ M}\Omega$, $T_0'' = 290 \text{ K}$. On trouve

$$e_B = 128 \text{ nV Hz}^{-1/2}$$

En fait on observe dans ces conditions un bruit de 150 nV pour la fréquence $f = 80 \text{ Hz}$. On remarque qu'on peut diminuer le deuxième terme de l'expression (17) en mettant les résistances R_s et R_e dans l'hélium liquide, ou plus simplement en leur donnant des valeurs beaucoup plus grandes que celle R de la résistance du bolomètre. Dans ces conditions, $\bar{e}_B^2 \approx 4 R k T \Delta f$: on est ramené au cas d'une résistance unique.

Nous avons vérifié que le passage du courant dans le bolomètre n'augmentait pas le niveau de bruit. Pour le faire, nous avons maintenu la résistance du germanium à la valeur de $1 \text{ M}\Omega$ en ajustant la température du bain cryogénique en fonction du courant. Jusque $i = 20 \text{ } \mu\text{A}$ ($T_0 = 1,3 \text{ K}$) nous n'avons pas noté d'augmentation du niveau de bruit pour $f = 80 \text{ Hz}$.

XII - CALCUL DE LA PUISSANCE EQUIVALENTE DE BRUIT (NEP)

Le NEP (Noise Equivalent Power) est le rapport entre la tension efficace du bruit e_B exprimée en $\text{V Hz}^{-1/2}$ et la sensibilité en flux S_0' exprimée en V W^{-1} . Il représente le flux infrarouge modulé qui entre dans le récepteur et produit un signal d'amplitude égal à la valeur efficace de la tension du bruit. Il s'exprime en $\text{W Hz}^{-1/2}$. La sensibilité en flux est donnée par

l'expression (12). Pour $\omega \ll 1/\tau$, S'_0 est indépendant de ω :

$$S'_0 = \frac{\gamma i_p \alpha}{G_p} \frac{R_s}{R_s + R_p}$$

Dans le cas d'une résistance de charge R_s infinie, avec une résistance d'entrée R_e également considérée comme infinie, S'_0 est maximum pour $i = 1 \mu A$: $S'_0 (\omega=0) = 4 \cdot 10^5 \alpha V W^{-1}$. R vaut alors $8 M\Omega$ et $e_B = 2,5 \cdot 10^{-8} V Hz^{-1/2}$, d'où

$$\frac{e_B}{S'_0 (\omega=0)} \approx \frac{0,62 \cdot 10^{-13}}{\alpha} W Hz^{-1/2}$$

Avec $\alpha = 0,4$ et en ne considérant que le bruit Johnson, on observerait le NEP ultime du bolmètre ($7 \times 7 \times 0,8 mm^3$, $1,47 K$, $0,5 sr$) soit :

$$NEP_{(bolomètre)} = 1,55 \cdot 10^{-13} W Hz^{-1/2}$$

On pourrait alors voir le bruit de photons dans l'angle solide $0,5 sr$ et la bande passante $0-100 cm^{-1}$ des filtres froids.

Dans les conditions de l'expérience $T_0 = 1,3 K$, $R_s = 5 M\Omega$ à $290 K$, le signal est maximum pour $i = 3 \mu A$ avec $R = 4 M\Omega$, $T = 1,6 K$ et $S'_0 = 2,2 \cdot 10^5 \alpha V W^{-1}$. Le bruit d'une résistance de $4 M\Omega$ à $1,6 K$, en parallèle sur une résistance de $5 M\Omega$ à $290^\circ K$, serait de $128 nV$, mais on observe $150 nV$, soit un NEP du bolomètre associé à l'électronique de :

$$\frac{e_B}{S'_0} = \frac{150 \cdot 10^{-9}}{0,4 \times 2,2 \cdot 10^5}$$

$$\text{NEP}_{(\text{bolomètre} + \text{électronique})} = 1,7 \cdot 10^{-12} \text{ W Hz}^{-1/2}$$

Le meilleur rapport signal sur bruit est obtenu pour un courant supérieur à celui qui donne le signal maximum parce que dans cette région le bruit diminue plus vite que le signal lorsque le courant augmente.

XIII - COMPARAISON DU BOLOMETRE AVEC UN RECEPTEUR DU TYPE DE GOLAY

Les valeurs du NEP déterminées dans le paragraphe précédent ne tiennent pas compte du facteur de transmission du système optique associé au bolomètre. Aussi est-il intéressant de déterminer le NEP du bolomètre équipé de l'ensemble des guides de lumière par comparaison avec le NEP d'un récepteur pneumatique du type de Golay placé au foyer d'un miroir elliptique conjuguant sa cible avec la fente de sortie du spectromètre.

Avec le bolomètre ($T_0 = 1,3 \text{ K}$, $R_s = 5 \text{ M}\Omega$ à 300 K , $i = 10 \text{ }\mu\text{A}$ et $R = 1 \text{ M}\Omega$ à 2 K , $f = 80 \text{ Hz}$) on obtient, en lumière monochromatique ($235 \text{ }\mu\text{m}$) et avec une constante de temps de une seconde, un rapport signal sur bruit 2,5 fois plus faible que celui du récepteur du type de Golay avec 50 secondes de constante de temps. Le NEP du bolomètre est donc $2,5 \times \sqrt{50} = 17,5$ fois meilleur que celui du récepteur du type de Golay auquel nous attribuons la valeur de $10^{-10} \text{ W Hz}^{-1/2}$. Cela conduit à un NEP du bolomètre de $1/17,5 \times 10^{-10} \text{ W Hz}^{-1/2}$, soit :

$$NEP(\text{bolomètre} + \text{électronique} + \text{optique}) \approx 6 \cdot 10^{-12} \text{ W Hz}^{-1/2}$$

Cette valeur se situe parmi les meilleures décrites à ce jour, dans les conditions de l'expérience où le bolomètre voit l'extérieur sous une étendue géométrique ($0,7 \times 0,7 \times 0,5 \text{ cm}^2 \text{sr}$) du même ordre de grandeur que dans les mesures de Zwerdling, mais beaucoup plus grande que dans celles de Low. Cette grande étendue est nécessaire pour satisfaire aux impératifs de la spectrométrie dans l'infrarouge lointain où l'on doit utiliser des sources de grandes dimensions afin de pallier à leur faible luminance.

IIème PARTIE

=====

INSTRUMENTATION POUR L'ETUDE DE L 'EFFET ZEEMAN DANS L'INFRAROUGE LOINTAIN

I - INTRODUCTION

On observe dans l'infrarouge lointain l'effet Zeeman avec des cristaux refroidis et soumis à des champs magnétiques intenses. Les aimants supraconducteurs conviennent parfaitement pour ces expériences. Un montage optique utilisant des guides de lumière conduit l'énergie infrarouge émise par la source d'un spectromètre à réseau ou d'un interféromètre vers la bobine et le récepteur (bolomètre au germanium dopé).

Plusieurs types de cryostats peuvent être envisagés. La solution la plus simple consiste à introduire dans un même vase la bobine et le récepteur. Seulement le bolomètre travaille à plus basse température et l'on doit pomper sur le bain d'hélium. Les fils d'amenée du courant à la bobine (surtout si cette dernière n'est pas équipée d'un interrupteur supraconducteur) créent alors une fuite thermique non négligeable. De plus on doit refroidir toute la masse de la bobine. Il apparaît

que la solution la mieux adaptée consiste à séparer le bain dans lequel baigne la bobine de celui dans lequel se trouve le récepteur.

II - DESCRIPTION DU CRYOSTAT

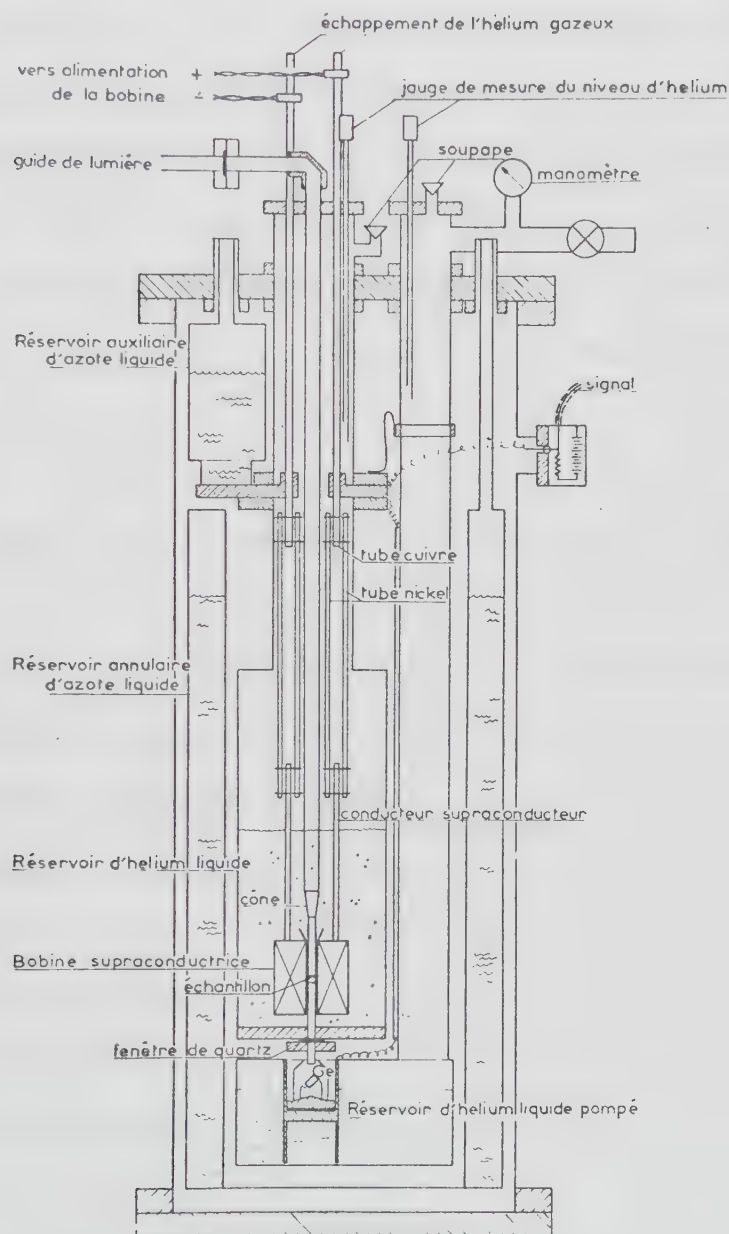


Figure 12 : Schéma d'ensemble du cryostat pour l'étude de l'effet Zeeman dans l'infrarouge lointain.

Le cryostat construit pour cette étude comprend (figure 12) un réservoir hélium pour la bobine, un réservoir hélium pompé pour le bolomètre, une garde d'azote annulaire et un réservoir auxiliaire d'azote pour refroidir les amenées de courant à la bobine. Tous les éléments sont démontables et l'étanchéité est assurée avec des joints d'indium. Cette conception est pratique pour la mise au point, car il est facile de modifier un élément lors des essais. Le cryostat travaille sous vide scellé mais avant chaque manipulation il est préférable de parfaire le vide jusqu'à 10^{-4} torr. La consommation moyenne d'hélium liquide prise sur plusieurs mois d'utilisation est 20 litres tout compris pour une journée, c'est à dire, environ 10 heures de mesure.

III - DESCRIPTION DE LA BOBINE ET DE SON UTILISATION

La bobine est réalisée en fil de niobium-étain (14).

Ces principales caractéristiques sont les suivantes :

diamètre intérieur	8 mm
diamètre extérieur	50 mm
hauteur	70 mm
courant maximum	90 A
champ maximum	70 kOe
self inductance	150 mH

Du fait du faible diamètre du noyau, l'homogénéité du champ est très bonne : 1 $\%$ dans une sphère centrale de 5 mm de diamètre et 5 $\%$ sur une longueur axiale de 10 mm.

Les amenées de courant sont composées de trois parties et supportent la bobine. Les connexions de la bobine sont soudées d'origine sur deux barreaux supraconducteurs. Ensuite se trouve une section constituée de 2 tubes de nickel pur (compris entre une bonne conductivité électrique et une mauvaise conductivité thermique). Des trous percés dans ces tubes permettent à l'hélium qui s'évapore de circuler à l'intérieur des conducteurs et d'assurer le maximum d'échange de chaleur (15). La dernière section est constituée par des tubes de cuivre de 8 x 10 mm de diamètre à l'intérieur desquels circule le gaz d'évaporation. Deux pinces fixées sur le fond du réservoir auxiliaire d'azote liquide serrent ces tubes et réduisent ainsi le gradient de température entre la partie froide (4,2 K) et la partie chaude extérieure. L'isolement électrique de l'un des conducteurs est assuré par l'interposition d'une feuille de polythène noir entre la pince et le tube de cuivre.

L'alimentation en courant de la bobine se fait très simplement. On dispose (figure 13) d'un accumulateur de 2V 600 A/h et d'un rhéostat à plaques de graphite dont le serrage manuel ou motorisé permet le contrôle du courant.

La surveillance de la montée et de la descente en courant exige la mesure permanente de la tension aux bornes de la bobine et du courant qui passe dans le circuit. Ces données sont inscrites sur un enregistreur à deux voies. La tension lue aux bornes de la bobine indique le déséquilibre entre le courant affiché et le courant vrai passant dans la bobine. Une relation simple existe entre la tension et ce courant de shunt :

$$\Delta I_{\text{Ampères}} = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{V}$$

Si la tension aux bornes est trop élevée, le courant de shunt est important et le bobinage passe à l'état normal. Dans ce cas, un dispositif de sécurité coupe immédiatement le circuit. Lorsque le courant approche de sa valeur maximum, la tension admissible aux bornes de la bobine est très faible et la montée en champ ne peut se faire que très lentement. Dans la pratique on limitera souvent les mesures à un champ de 50 - 55 kOe. Une sonde de mesure de niveau mobile ainsi qu'une sonde fixe de sécurité complètent le montage.

L'échantillon est fixé à l'extrémité de la partie démontable de la branche verticale du guide de lumière. On peut ainsi changer d'échantillon en cours de manipulation. Cette opération s'effectue en une vingtaine de minutes et consomme moins de 2 cm de hauteur d'hélium liquide dans le réservoir, c'est à dire environ 1/10 litre.

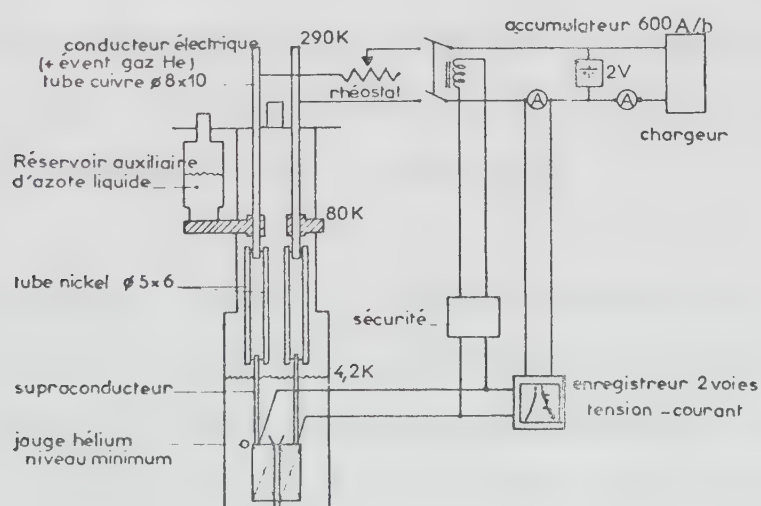


Figure 13 : Schéma de l'alimentation en courant de la bobine supraconductrice.

IV - DESCRIPTION DU BOLOMETRE

Le bolomètre installé dans ce cryostat est quelque peu différent de ceux décrits dans la première partie. Le dispositif comprend (figure 14) un réservoir relié à l'extérieur par un long tube en acier inoxydable.

Un cylindre de cuivre à section en 'H' est brasé sur la partie haute du réservoir. Les fils du germanium sont soudés sur deux supports. L'un est solidaire du fond, donc au potentiel de la masse, l'autre est constitué par du fil de cuivre émaillé 0,5 mm de diamètre dont une longueur de 7 cm est noyée dans une galette d'indium (7). Cette galette est elle-même serrée entre le fond de la cellule et le cylindre de cuivre. Elle s'obtient par pression à température ambiante de deux feuilles d'indium de 1 mm d'épaisseur entre lesquelles on a préalablement disposé le fil. Le fil émaillé conserve son isolement $> 1000 \text{ M}\Omega$ même après cette opération et il est parfaitement refroidit. (Cette technique a été utilisée parce que la méthode utilisant du polythène noir pour assurer l'isolement électrique n'a pas donné satisfaction. La borne sur laquelle le germanium était soudé n'étant pas suffisamment refroidie).

Le rayonnement venant du guide de lumière de 7 mm de diamètre est réfléchi vers le germanium par un réflecteur en cuivre poli. Il n'y a donc pas de liaison mécanique entre la partie à 4,2 K et celle à 1,3 K et les deux réservoirs peuvent se rétracter librement en fonction des différences de température. Deux centreurs en fibre de verre, non représentés sur la figure 12 assurent l'alignement du guide de lumière avec le bolomètre. Le fil de liaison entre le récepteur et le dispositif de polarisa-

-tion fixé sur le cryostat est en constantan. Il est de plus refroidit contre la semelle du réservoir auxiliaire d'azote liquide. On remarque que le vide du bolomètre est commun avec le vide général du cryostat. Cette disposition simplifie le montage et évite au rayonnement la traversée d'une fenêtre supplémentaire, mais exige une très bonne étanchéité générale. Il est également nécessaire de prendre des précautions pour ne pas souiller le germanium lors de la mise sous vide.

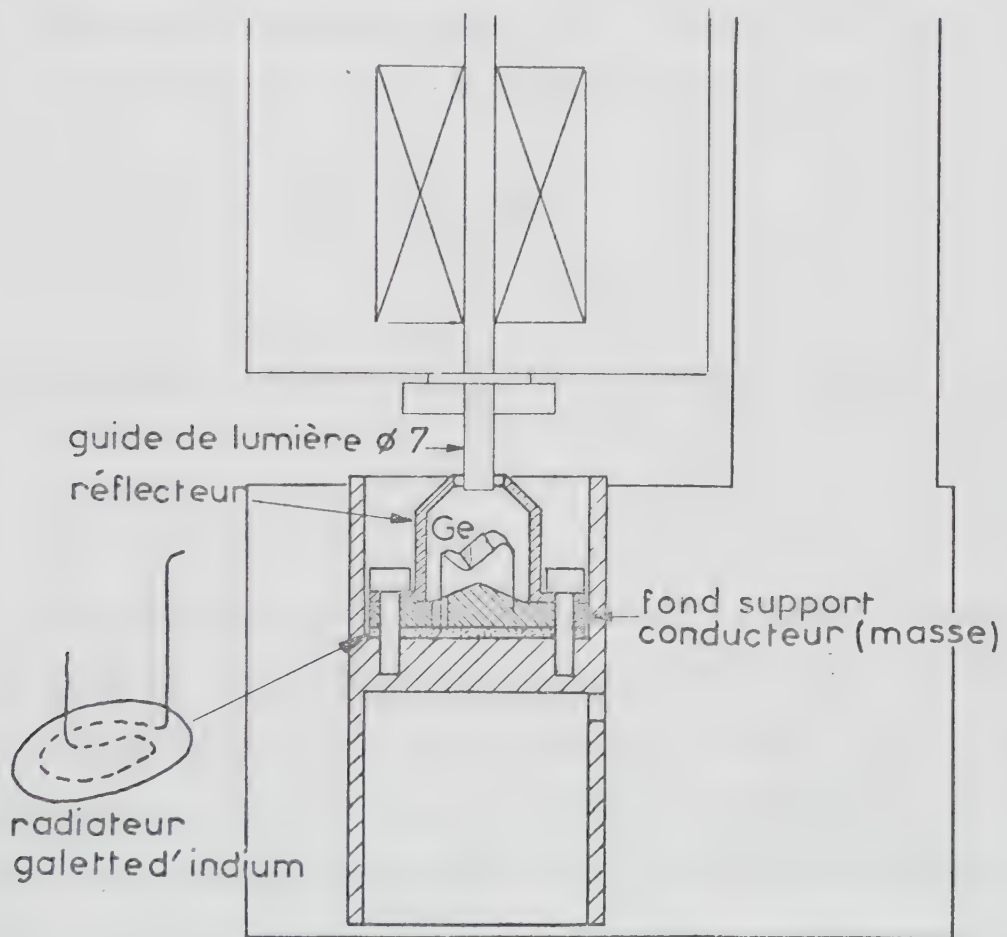


Figure 14 : Schéma du bolomètre utilisé dans le cryostat pour l'étude de l'effet Zeeman dans l'infrarouge lointain

V - DESCRIPTION DU SPECTROMETRE

Les essais du bolomètre et les mesures avec et sans champ magnétique ont été effectués sur un spectromètre à réseau (figure 15) qui a déjà fait l'objet d'une description détaillée (16). C'est un appareil extrapolé d'un modèle plus ancien (17) mais équipé d'un arrangement optique permettant l'étude de cristaux fixés sur un cryostat, soit par transmission, soit par réflexion. Le montage de Littrow avec une distance focale $F = 250$ mm assure avec des fentes de largeur $\Delta x = 8$ mm une résolution pour l'angle θ de rotation du réseau de

$$R = \frac{\nu}{\Delta \nu} = \frac{2 F \operatorname{tg} \theta}{\Delta x}$$

de 35 en début de spectre et 150 en fin de spectre.

Une lampe à vapeur de mercure (type General Electric UA2) de 250 W de puissance électrique est utilisée dans tout le domaine s'étendant de 25 à 800 μm (400 à $12,5 \text{ cm}^{-1}$). On utilise un récepteur du type de Golay à fenêtre de diamant de 25 à 100 μm et pour les grandes longueurs d'onde un Golay à fenêtre de quartz. Un autre arrangement optique permet de sortir la lumière dans un guide de lumière en vue de sa détection par un bolomètre.

La lumière du spectromètre peut être polarisée au moyen d'un polariseur à lames de polythène (18) ou d'une grille (fils métalliques déposés sur un support en matière plastique par évaporation sous vide).

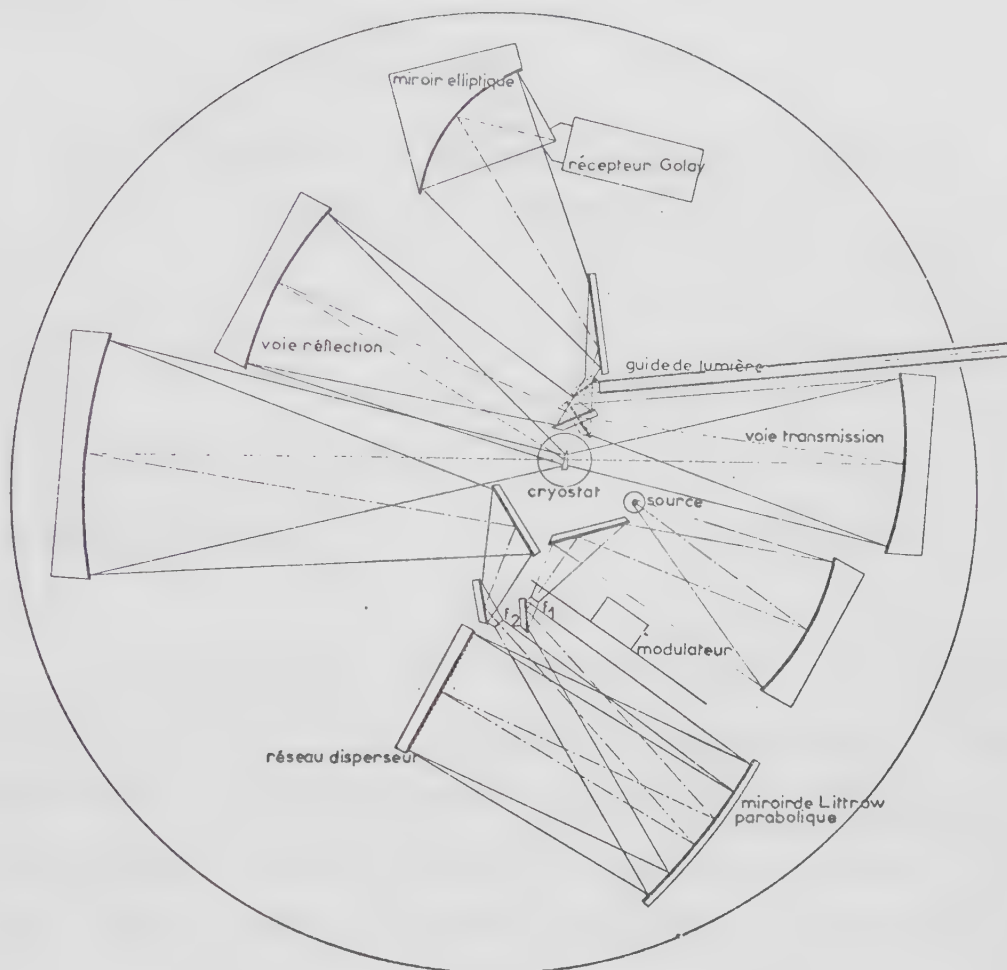


Figure 15 : Schéma du spectromètre à réseau utilisé pour les essais de bolomètre et les mesures sur les terres rares.

IIIème PARTIE

=====

SPECTRES D'ABSORPTION DE QUELQUES TERRES RARES DANS L'INFRAROUGE LOINTAIN

I - INTRODUCTION

Dès 1962, après avoir introduit les techniques cryogéniques à notre appareillage de spectrométrie, nous avons montré que de nombreux cristaux deviennent transparents dans l'infrarouge lointain lorsqu'ils sont suffisamment refroidis (19). C'est le cas par exemple du chlorure de lanthane LaCl_3 (figure 16) et du fluorure de calcium F_2Ca (figure 17).

Il était alors tentant de rechercher des raies électroniques de faible fréquence correspondant à des ions situés dans divers réseaux cristallins. Il s'agit de transitions entre composantes du niveau fondamental de l'ion, légèrement séparées soit par le champ cristallin, soit par des couplages entre ions voisins. Le deuxième cas correspond aux niveaux de paires d'ions chrome dans le rubis concentré, couplés soit ferro, soit antiferromagnétiquement (20) - (21). Le premier

cas peut être celui des ions de terres rares où les électrons de la couche 4 f sont généralement considérés comme bien protégés du champ cristallin : dès lors les sous-niveaux qu'ils produisent sont distants, au plus, d'une centaine de nombre d'ondes. Nous avons attribué à une telle transition la raie à 33 cm^{-1} du nitrate de néodyme hydraté (22). Il était intéressant de considérer des cristaux plus simples, en particulier exempts de molécules d'eau, dont les libérations compliquent le spectre d'absorption dans l'infrarouge lointain. Nous avons entre autres choisi les chlorures de terres rares anhydres, qui présentent l'avantage de produire, sans exception, une fluorescence et furent, de ce fait, particulièrement bien étudiés.

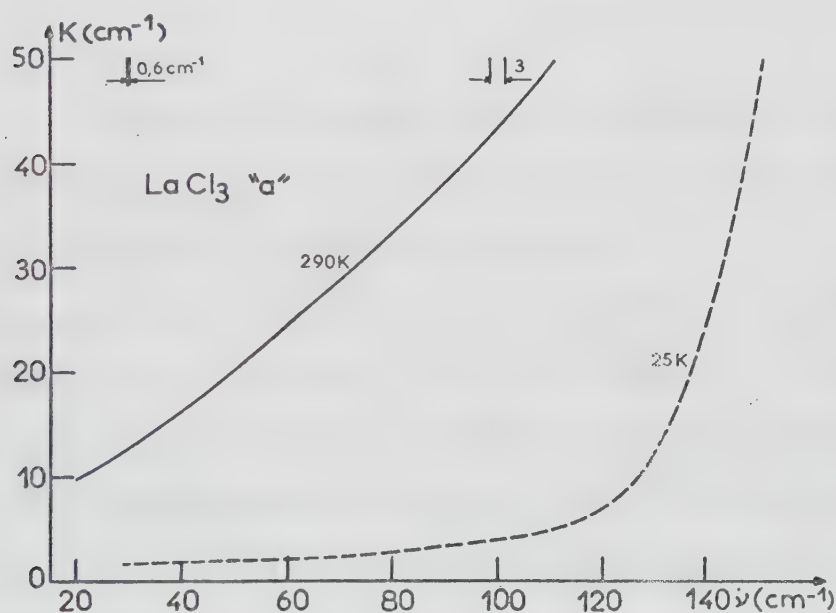


Figure 16 : Spectre d'absorption du chlorure de lanthane dans l'orientation axiale calculé à partir du spectre de transmission d'une lame de 0,6 mm d'épaisseur. Le coefficient d'absorption K est obtenu en appliquant la loi de Berr : $T = e^{-Kx}$.

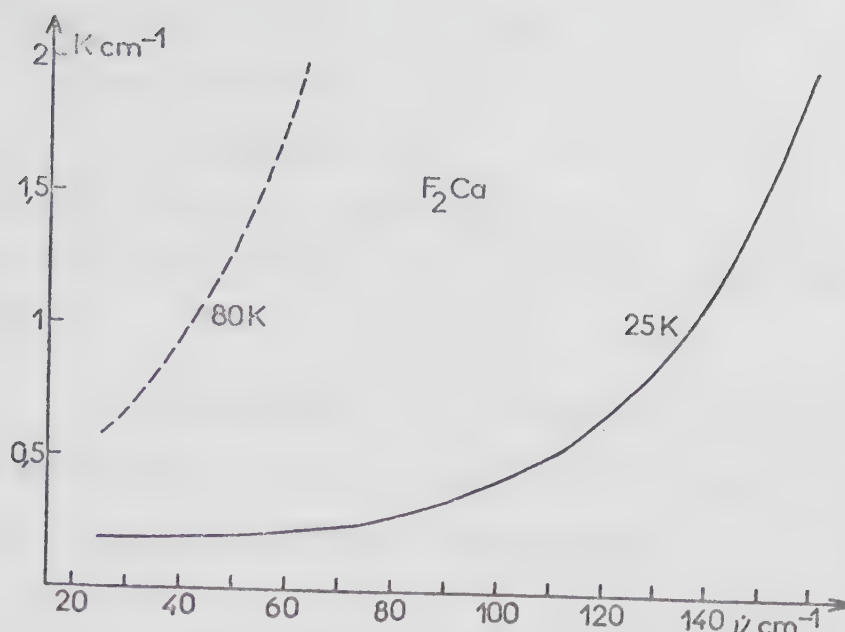


Figure 17 : spectre d'absorption du fluorure de calcium calculé à partir du spectre de transmission d'un échantillon de 16 mm d'épaisseur

Cependant, avant d'aborder plus avant le sujet, nous voudrions donner les définitions des notations utilisées pour les spectres en lumière polarisée :

Spectre axial : La direction de propagation de la lumière est parallèle à l'axe optique du cristal étudié. Il n'est donc pas nécessaire de polariser la lumière. Les transitions observées dans cette orientation sont donc soit dipolaire électrique perpendiculaire à l'axe, soit dipolaire magnétique perpendiculaire à l'axe.

Spectre π : La direction de propagation de la lumière est perpendiculaire à l'axe optique du cristal. La lumière est polarisée et le vecteur $\vec{E}$ est parallèle à l'axe. Les transitions observées dans cette orientation sont soit dipolaire électrique parallèle à l'axe, soit dipolaire magnétique perpendiculaire à l'axe.

Spectre σ : La direction de propagation de la lumière est encore perpendiculaire à l'axe optique du cristal mais le vecteur $\vec{E}$ est perpendiculaire à l'axe. Les transitions observées dans cette orientation sont donc soit dipolaire électrique perpendiculaire à l'axe, soit dipolaire magnétique parallèle à l'axe.

La connaissance du spectre dans les trois orientations permet de définir parfaitement la nature de la transition. Le tableau suivant résume la discussion.

(		:	:	:	:	:	)
(	Activité dans le spectre a	:	+	:	+	:	o : o
(		:	:	:	:	:	)
(	Activité dans le spectre π	:	+	:	o	:	+
(		:	:	:	:	:	)
(	Activité dans le spectre σ	:	o	:	+	:	o : +
(		:	:	:	:	:	)
(	Caractère de la transition	:	DM $\perp$	:	DE $\perp$	:	DE $\parallel$: DM $\parallel$
(		:	:	:	:	:	)

Tableau I : caractère des transitions dipolaires électriques ou magnétiques en fonction de leur activité dans les spectres a, π et σ

II - CHLORURES ANHYDRES DE TERRES RARES

Chlorure anhydre de praséodyme

L'ion praséodyme possède deux électrons 4 f, c'est-à-dire deux électrons avec un moment orbital $l = 3$. Dans l'état fondamental (3H_4), le moment orbital total $L = 5$, les spins sont parallèles ($S = 2/2$), et le moment cinétique total $J = 4$. Dans un champ magnétique, chaque état J est décomposé en $2J + 1$

sous-niveaux caractérisés par le nombre quantique M_j . Il y aurait donc 9 composantes.

Dans un champ électrique uniforme, deux sous-niveaux caractérisés par des valeurs opposées de M_j ne sont pas séparés et constituent un doublet de Kramer. La situation dépend aussi de la symétrie du champ cristallin.

Transitions dipolaires électriques

Dans le cristal pur, chaque ion Pr^{3+} se trouve dans un champ électrique de symétrie C_{3h} . Les neuf composantes comprendront trois doublets de Kramer. Leur symétrie s'indiquera soit par les symboles classiques A' , A'' , E' , E'' , soit par les nombres quantiques cristallins d'Helwege $\mu = 0 ; 3 ; \pm 1 ; \pm 2$. Les règles de sélection, pour des transitions dipolaires électriques, sont données par le tableau suivant : (23)

	$A' (\mu=0)$	$E'' (\mu=\pm 1)$	$E' (\mu=\pm 2)$	$A'' (\mu=3)$
$A' (\mu=0)$	-	-	DE (σ)	DE (π)
$E'' (\mu=\pm 1)$	-	DE (σ)	DE (π)	DE (σ)
$E' (\mu=\pm 2)$	DE (σ)	DE (π)	DE (σ)	-
$A'' (\mu=3)$	DE (π)	DE (σ)	-	-

Tableau II : Règles de sélection pour les transitions dipolaires dans PrCl_3

197cm⁻¹ ————— $\mu=0$

Figure 18 : Niveaux Stark de Pr³⁺ dans l'état fondamental ³H₄

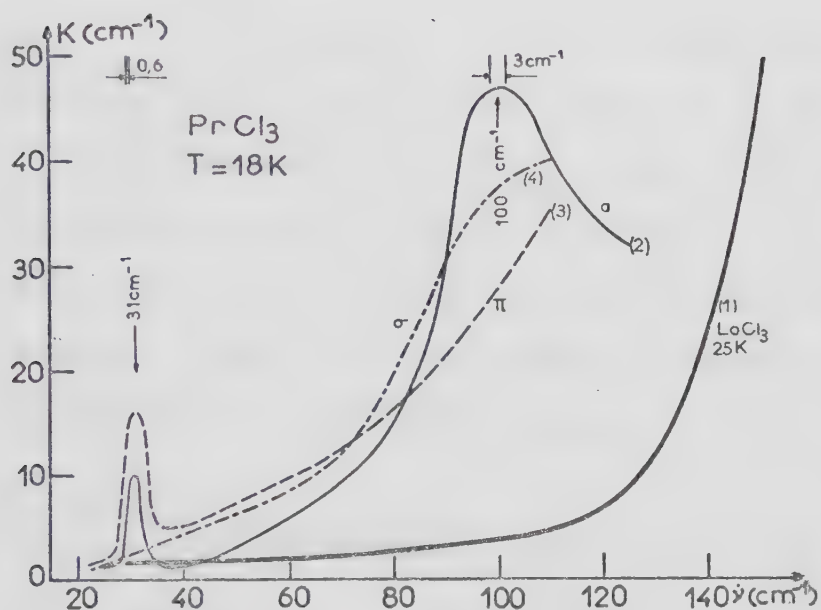
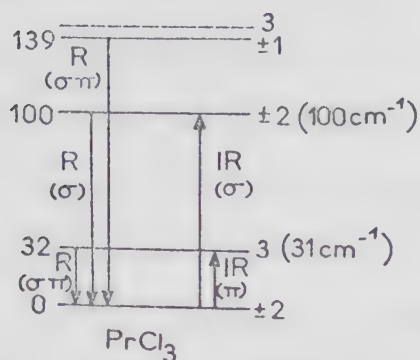


Figure 19 : Spectre d'absorption de :

- Courbe (1) : spectre axial du chlorure de lanthane calculé à partir du spectre de transmission d'une lame de 0,6 mm d'épaisseur
- Courbe (2) : spectre axial du chlorure de praséodyme calculé à partir du spectre de transmission d'une lame de 1,8 mm d'épaisseur.
- Courbe (3) ; spectre π calculé à partir du spectre de transmission d'une lame de 0,6 mm d'épaisseur.
- Courbe (4) : spectre σ calculé à partir du spectre de transmission d'une lame de 0,6 mm d'épaisseur.

Tous les sous-niveaux sauf deux, l'un de symétrie A' ($\mu = 0$), l'autre de symétrie A'' ($\mu = 3$) sont connus (figure 18) à l'aide de données spectrométriques obtenues dans l'ultraviolet et le visible, à la température de l'hélium liquide sur des cristaux de chlorure de lanthane contenant des traces d'impuretés (23). Tous ces niveaux, et un autre à 197 cm^{-1} , interprété sous toutes réserves comme le niveau A' ($\mu = 0$) manquant, se manifestent par des raies électroniques Raman dans un échantillon de chlorure de praséodyme pur (24).

La figure 19 donne les spectres dans les trois orientations du chlorure de praséodyme et le spectre axial du chlorure de lanthane. Ce dernier permet de se faire une idée de l'absorption due au réseau cristallin. On a d'ailleurs calculé figure 20, courbe (1) le coefficient d'absorption de PrCl_3 par rapport à LaCl_3 . On peut également séparer l'absorption générale courbe (2) de l'absorption propre à la raie à 100 cm^{-1} courbe (3).

On s'aperçoit que la raie à 100 cm^{-1} est plus intense que celle à 31 cm^{-1} . La coïncidence des spectres σ et π permet de l'attribuer à une transition dipolaire électrique, autorisée par les règles de sélection (figure 18). L'intensité plus faible de la raie à 31 cm^{-1} , la coïncidence des spectres σ et π conduit à penser, au contraire, à une transition dipolaire magnétique dont il faut envisager les règles de sélection. On pourrait éventuellement supposer que le niveau inconnu A' ($\mu = 0$) se trouve très près du niveau A'' , c'est-à-dire à 33 cm^{-1} . La transition dipolaire électrique $E' \rightarrow A'$ est permise,

mais la polarisation du type σ ne convient pas.

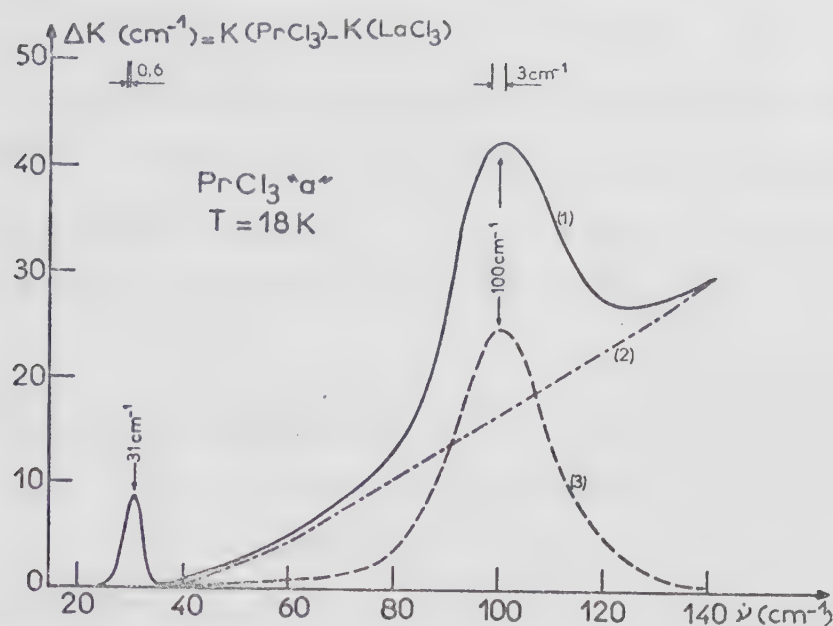


Figure 20 : - coefficient d'absorption ΔK du chlorure de praséodyme par rapport à l'absorption du réseau cristallin $\Delta K = K(\text{PrCl}_3) - K(\text{LaCl}_3)$
 - absorption générale
 - absorption propre à la raie à 100 cm^{-1}

Transitions dipolaires magnétiques

En fait, on montre (24) que l'énergie potentielle d'un électron 4 f dans un site de symétrie C_{3h} possède la symétrie D_{6h} et tous les états sont de symétrie paire = .

$A_{1g}(\mu=0^+)$; $A_{2g}(\mu=0^-)$; $B_{1g}(3^+)$; $B_{2g}(3^-)$; $E_{1g}(\pm 1)$; $E_{2g}(\pm 2)$.

Il en résulte que les transitions dipolaires électriques considérées plus haut ne sont actives que par le jeu de petites perturbations, et que les transitions dipolaires magnétiques (et quadripolaires électriques) sont actives avec des intensités proportionnelles à celles des transitions Raman.

Or, l'expérience montre (24) que les raies Raman, provenant de transitions entre le plus bas niveau de l'état fondamental 3H_4 et les autres sous-niveaux de ce même état, sont anormalement intenses (au moins autant que celles des raies de vibration du cristal). On pourrait ainsi expliquer que la raie dipolaire magnétique à 31 cm^{-1} ne soit pas beaucoup plus faible que celle dipolaire électrique à 100 cm^{-1} .

Chlorure de samarium dilué

(5% d'ions Sm^{3+} dans LaCl_3)

L'ion samarium possède 5 électrons 4 f, c'est à dire 5 électrons avec un moment cinétique $l = 3$. Dans l'état fondamental $^6H_{5/2}$, le moment cinétique orbital L est égal à 5, les spins sont parallèles ($S = 5/2$), et le moment cinétique total $J = L + S$ s'écrit $J = 5/2$. Dans un champ magnétique, l'effet Zeeman décomposerait chaque état en $2J + 1$ sous-niveaux caractérisés par le nombre quantique M_J : $M_J = \pm 5/2 ; \pm 3/2 ; \pm 1/2$. Dans le cristal, le champ électrique a encore la même symétrie C_{3h} et la décomposition n'apparaît pas complète. Deux niveaux avec des valeurs opposées de M_J ne sont pas séparés. Le niveau fondamental de Sm^{3+} se trouve ainsi décomposé en trois doublets. Leurs positions sont connues à partir des spectres d'absorption et de fluorescence (25) (figure 21) dans le visible.

On observe à 18 K deux raies d'absorption dans l'infrarouge lointain situées à 40 et $65,5\text{ cm}^{-1}$ (figure 22). Leurs fréquences correspondent remarquablement bien avec le schéma de la figure 21, et les deux raies sont permises pour des transitions dipolaires électriques dont nous rappelons

les règles de sélection dans ce cas (26) : $1/2 \rightarrow 1/2$: interdit;
 $1/2 \rightarrow 3/2$: polarisation σ ; $1/2 \rightarrow 5/2$: polarisation σ, π .
 Nous remarquons que les deux raies sont au moins aussi larges
 que celles du chlorure de praséodyme pur. En dépit de ce
 qu'on pouvait penser, on voit donc que les raies d'absorption
 dans un cristal dilué ne sont pas forcément plus étroites
 que dans un cristal pur. (La largeur spectral de la fente du
 spectromètre est indiquée sur les spectres). Les deux mono-
 cristaux étudiés ont été préparé par MM. Stoicheff, Hougen
 et Singh.

Figure 21 : Niveaux Stark
 de Sm^{3+} dilué dans
 LaF_3 dans l'état
 fondamental $6H_{5/2}$

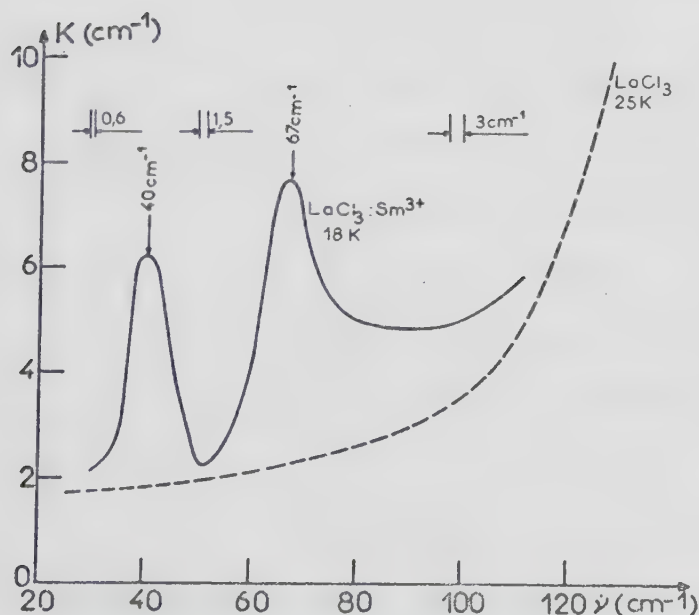
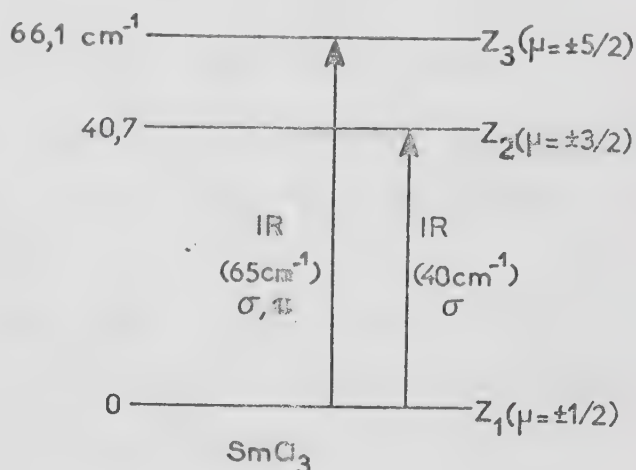


Figure 22 :

- (1) spectre d'absorption
 du chlorure de samarium
 dilué dans du chlorure
 de lanthane (5%) calculé
 à partir du spectre de
 transmission d'une lame
 de 3 mm d'épaisseur
- (2) rappel du spectre du
 chlorure de lanthane

Chlorure d'erbium

Les chlorures de terres rares comprises entre le dysprosium et le lutétium ont la même structure monoclinique que le chlorure d'ytterbium. Le champ cristallin, qui agit sur les ions de terres rares, présente la symétrie C_2 , l'axe C_2 étant parallèle au plan de clivage. Mais elle est très voisine de la symétrie octaédrique et pas très éloignée de la symétrie cubique, de sorte que les différentes approximations sont possibles. Notons toutefois qu'il existe une forme de chlorure de dysprosium présentant une autre structure, celle du chlorure de terbium. Par ailleurs, la distance moyenne qui sépare l'ion de terre rare des ions chlore voisins est plus petite d'environ 10 % dans YCl_3 que dans $LaCl_3$, de telle sorte qu'on attend un champ cristallin plus intense.

Les spectres d'absorption et de fluorescence dans le domaine visible sont connus pour Er^{3+} dans $LaCl_3$ (27) et (28) et dans YCl_3 (29) et pour Dy^{3+} dans $LaCl_3$ (30).

La figure 23 donne le spectre d'absorption et la figure 24 les différents sous-niveaux de l'ion Er^{3+} :

- dans $LaCl_3$, d'après les mesures dans le domaine du visible (28)
- dans YCl_3 , par la même méthode (29)
- dans $ErCl_3$ d'après le spectre de la figure 23.

On voit que les niveaux Z_2 et Z_3 n'ont pu être distingués du fait que la largeur de la raie à $22,2 \text{ cm}^{-1}$. Il est possible que cet élargissement des raies provienne d'interactions entre ions paramagnétiques voisins (27). A un nombre d'ondes par centimètre près, les cinq premiers niveaux

ont sensiblement la même énergie que lorsque l'ion Er^{3+} est dilué dans YCl_3 . Nous avons trouvé le même résultat pour Pr^{3+} dans PrCl_3 et dans LaCl_3 (31).

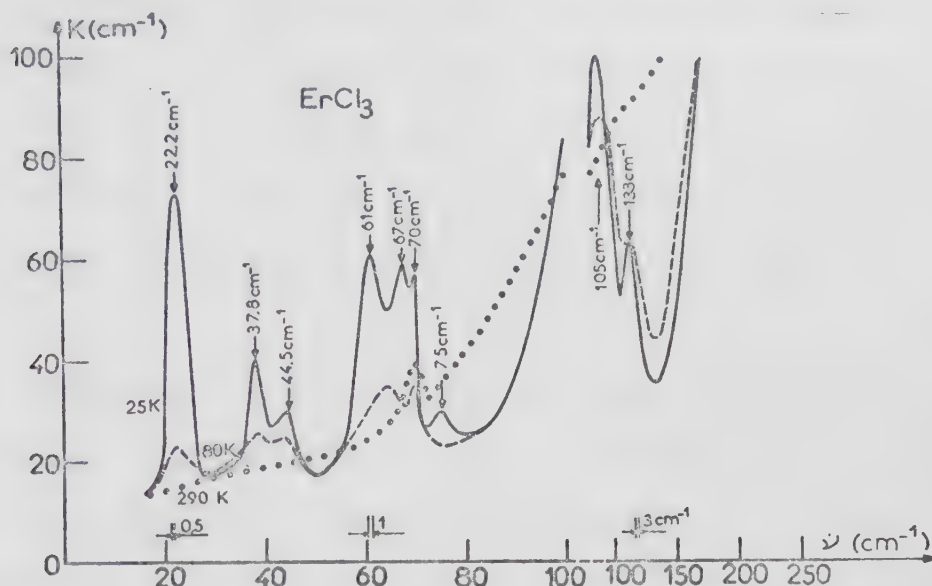


Figure 23 : Spectre d'absorption du chlorure d'erbium de 16 à 250 cm^{-1} à 18, 80 et 290 K calculé à partir du spectre de transmission d'une lame de 0,3 mm d'épaisseur.

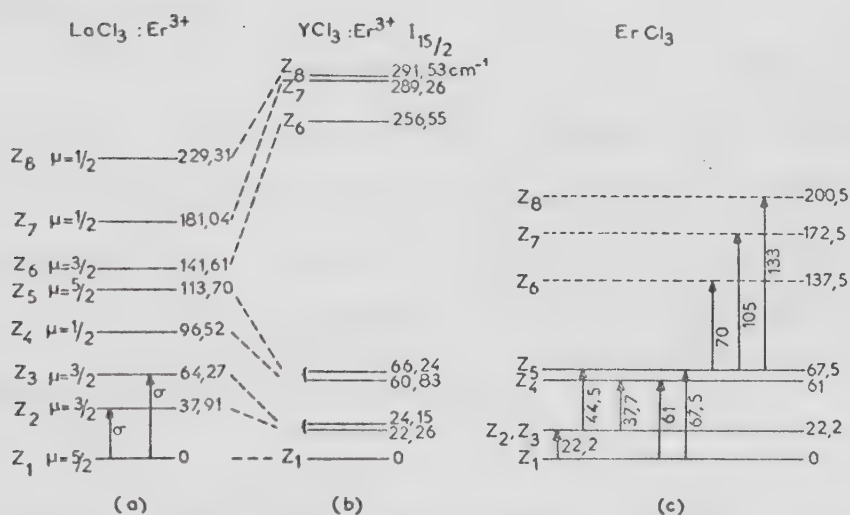


Figure 24 : Décomposition du niveau fondamental de Er^{3+} par le champ cristallin dans LaCl_3 , YCl_3 , ErCl_3

Pour les niveaux Z_6 , Z_7 et Z_8 les attributions ne sont pas directes et les niveaux restent dessinés en pointillés. On a utilisé des bandes d'absorption à 70-105 et 133 cm^{-1} , qui ne sont guère modifiées par la température entre 80 et 25 K. Cela conduit à des valeurs beaucoup plus basses que dans YCl_3 et assez voisines de celles trouvées dans LaCl_3 . Toutefois, la bande à 70 cm^{-1} , qui persiste à température ordinaire, pourrait être due à des traces d'eau (32).

Rappelons que dans l'état fondamental de l'ion Er^{3+} on a $J = 15/2$. On attend huit doublets de Kramer dans un champ à symétrie octaédrique et seulement cinq composantes dans un champ à symétrie cubique. Il est intéressant de noter le rapprochement des composantes Z_2 et Z_3 , Z_4 et Z_5 aussi bien dans YCl_3 que dans ErCl_3 montrant que la symétrie est presque cubique (33).

Chlorure de dysprosium

L'échantillon, maintenu entre deux fenêtres de quartz, est fixé à la carotte de cuivre d'un cryostat pour les mesures à 80, 25 et 18 K. Dans les mesures à 4,2 K l'échantillon est placé directement dans l'hélium liquide d'une cuve, munie de deux fenêtres de quartz, appliquées par l'intermédiaire de joints préparés avec du fil d'indium.

Les échantillons de chlorure d'erbium et de dysprosium sont dus au Docteur Shore de Reading (G.B.), mais n'ont pu être orientés.

La figure 25 donne le spectre d'absorption de DyCl_3

à 4,2, 25, 80 et 290 K. Rappelons que $J = 15/2$ dans l'état fondamental de l'ion Dy^{3+} et qu'on attend encore huit doublets de Kramer dans un champ à symétrie octaédrique.

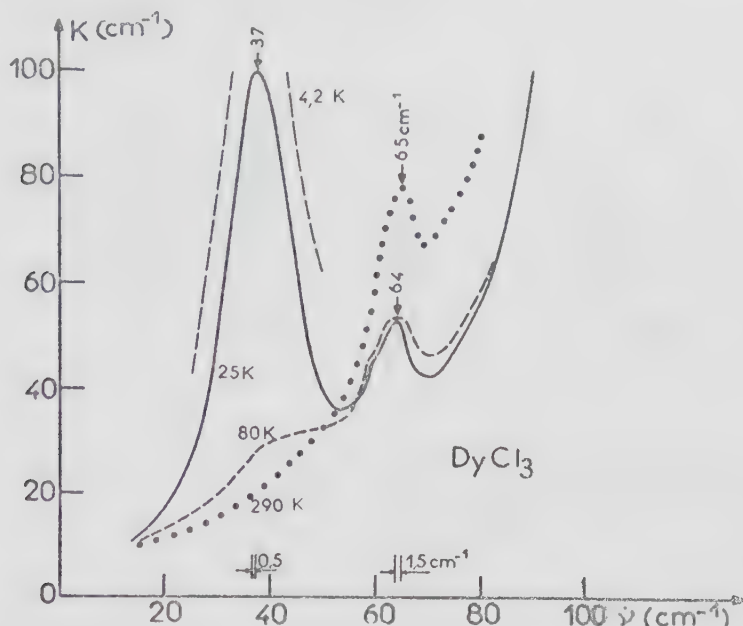


Figure 25 : Spectre d'absorption du chlorure de dysprosium de 16 à 100 cm^{-1} à 4,2, 25, 80 et 290 K (radiations non polarisées) calculé à partir des spectres de transmission de lames de 0,2 et 0,6 mm d'épaisseur.

La figure 4 donne les différents sous-niveaux de l'ion Dy^{3+} .

- dans LaCl_3 , d'après les mesures dans le visible (30)
- dans DyCl_3 , d'après la figure 25 qui résume nos mesures. La raie à 64 cm^{-1} qui persiste à température ordinaire, a déjà été observée dans le chlorure de thulium (22) et provient sans doute de traces d'eau.

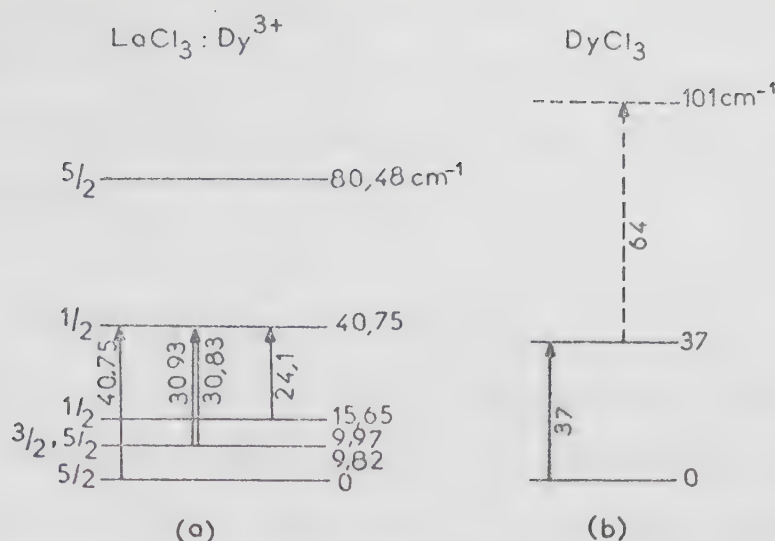


Figure 26 : Décomposition du niveau fondamental de Dy^{3+} par le champ cristallin dans $LaCl_3$ et $DyCl_3$

On voit comme précédemment que l'action du champ cristallin est complètement différente dans $LaCl_3$ et dans $DyCl_3$. On notera la largeur de la raie à 37 cm^{-1} , même à 4,2 K. L'action d'un champ magnétique serait intéressante à étudier, de même que le prolongement du spectre à la fois vers les fréquences plus hautes et plus basses.

III - GALLIATE DE DYSPROSIUM

Pour interpréter quantitativement le comportement magnétique des composés de terres rares à basse température, il est nécessaire de connaître la position des niveaux d'énergie issus, sous l'effet du champ cristallin, du multiplet fondamental. Les spectres d'absorption dans l'infrarouge lointain

apportent, à ce sujet, de nombreux renseignements. Nous avons étudié, dans ce but, le spectre d'absorption entre 15 et 100 cm^{-1} du gallate de dysprosium à structure grenat (34) de formule $3\text{Ga}_2\text{O}_3, 5\text{Dy}_2\text{O}_3$.

Les échantillons, que nous avons utilisés, sont des monocristaux préparés au C.E.N. de Grenoble, dans le service de Diffraction Neutronique. Ils ont été taillés au Laboratoire de Recherche Physique de la Sorbonne par Mme Lenain sous forme de lames de $0,6\text{ mm}$ d'épaisseur. Du fait de leur dimension réduite, on a dû réaliser une mosaïque qui couvre au total 1 cm^2 . La figure 27 donne la transmission de l'échantillon en fonction de la longueur d'onde, entre 100 et $700\text{ }\mu\text{m}$, pour trois températures 290 , 80 et 18 K , (35).

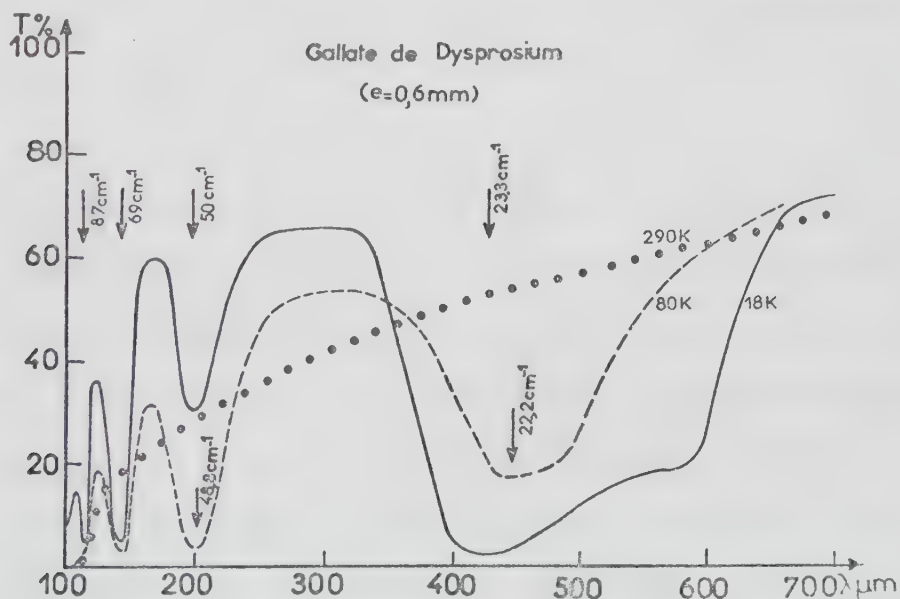


Figure 27 : Spectre de transmission du gallate de dysprosium entre 100 et $700\text{ }\mu\text{m}$ à 290 , 80 et 18 K

A température ambiante la transparence croît régulièrement et n'atteint 60 % que pour les grandes longueurs d'onde. A 80 K et surtout à 18 K la transparence générale est beaucoup plus grande et des bandes d'absorption apparaissent.

A la température la plus basse, on pointe cinq maximums d'absorption à $17,5 \text{ cm}^{-1}$, $23,3 \text{ cm}^{-1}$, 50 cm^{-1} , 69 et 87 cm^{-1} . L'intensité des raies augmente lorsque la température diminue; celle de la raie à 50 cm^{-1} diminue.

Discussion

Le niveau fondamental de l'ion libre Dy^{3+} correspond à un état $^6\text{H}_{15/2}$; sous l'effet du potentiel cristallin de très basse symétrie, qui existe dans les grenats au niveau de l'ion de terre rare (36), ce multiplet se décompose en huit doublets de Kramer, et l'on peut estimer, par analogie avec le gallate d'erbium, par exemple (36) que ces sous-niveaux s'étendent sur 4 à 500 cm^{-1} .

Les raies à $17,5$, $23,3$ et 69 cm^{-1} peuvent très vraisemblablement être attribuées à des transitions électroniques issues du doublet fondamental et aboutissant aux sous-niveaux immédiatement supérieurs. L'étude du spectre d'absorption dans le proche infrarouge montre, en effet, de façon indirecte et moins précise, par l'existence de raies 'satellites' dont l'intensité décroît avec la température, qu'il y a des niveaux électroniques localisés, approximativement, à 20 et 70 cm^{-1} au-dessus du niveau fondamental. Rien par contre, dans ces spectres, n'indique de niveau situé à 50 cm^{-1} et qui correspondrait au spectre dans l'infrarouge lointain. On remarque d'ailleurs que l'intensité de cette raie diminue quand la

température s'abaisse ; il ne s'agit donc plus d'une transition partant du doublet fondamental. Et l'on est amené à proposer le schéma figure 28 pour les quatre sous-niveaux inférieurs du multiplet $15/2$.

Il est alors possible d'interpréter la raie à 50 cm^{-1} comme la superposition des transitions $E_2 - E_4$ et $E_3 - E_4$, la fréquence observée correspondant, avec une bonne approximation, à la valeur moyenne de ces différences d'énergie.

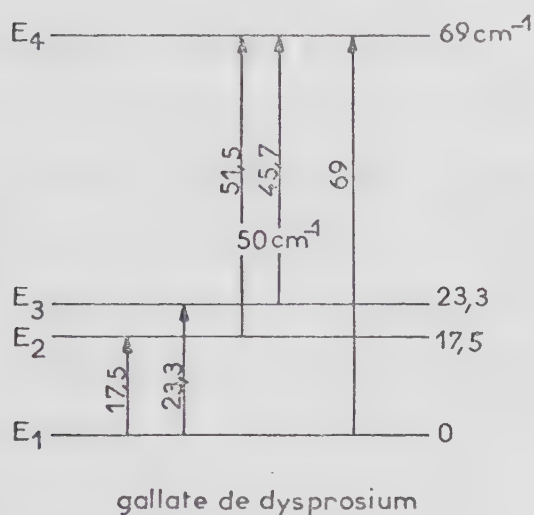


Figure 28 : Essai d'interprétation des niveaux de Dy^{3+} dans le gallate de dysprosium à 18 K

Nous avons hésité à attribuer la raie à 87 cm^{-1} à un processus électronique ; dans d'autres gallates isomorphes, on a observé des raies d'absorption à des fréquences voisines (85 cm^{-1} et 86 cm^{-1} dans les gallates d'ytterbium et d'erbium), dont le comportement, sous l'action d'un champ magnétique, prouve qu'il s'agit d'absorption par le réseau. Le léger déplacement vers les hautes fréquences est compatible avec les variations des masses des ions. Il serait intéressant, pour confirmer nos hypothèses, de poursuivre cette étude à plus basse température et en présence d'un champ magnétique.

IV - FLUORURES DE TERRES RARES

Introduction

Des monocristaux de fluorures de lanthane, praséodyme, néodyme, cérium, et erbium peuvent se préparer par fusion (37). Ils cristallisent dans le système hexagonal et il y a 6 molécules par maille. On s'attend à des spectres électroniques compliqués du fait de la faible symétrie (C_{2V}) des trois sites possibles où peuvent se trouver les ions de terres rares (38) à (41). Néanmoins, ces matériaux ne sont pas hygroscopiques et certains ont conduit à des lasers dans le proche infrarouge ($LaF_3:Nd^{3+}$). L'étude de cette série de fluorure de terres rares en lumière polarisée permet de dénombrer les raies actives dans le domaine de 20 à 130 cm^{-1} (42). L'application d'un champ magnétique externe lève le doute sur l'origine vibrationnelle ou électronique des transitions observées.

Fluorure de lanthane

A basse température $T = 25\text{ K}$, le fluorure de lanthane LaF_3 est transparent de 20 à 70 cm^{-1} (figure 29).

Une raie fortement assymétrique et relativement intense ($K_M = 7,5\text{ cm}^{-1}$), apparait à $27,5\text{ cm}$ dans le spectre π , ainsi que dans le spectre axial avec une intensité moindre, et se trouve absente du spectre σ . Lorsqu'on augmente la température $T = 80\text{ K}$ la raie se déplace d'environ $3,5\text{ cm}^{-1}$ vers les basses fréquences et n'est plus visible à température ordinaire.

Les trois raies à 100, 108 et 127 cm^{-1} du spectre σ ne sont pas visibles dans le spectre π .

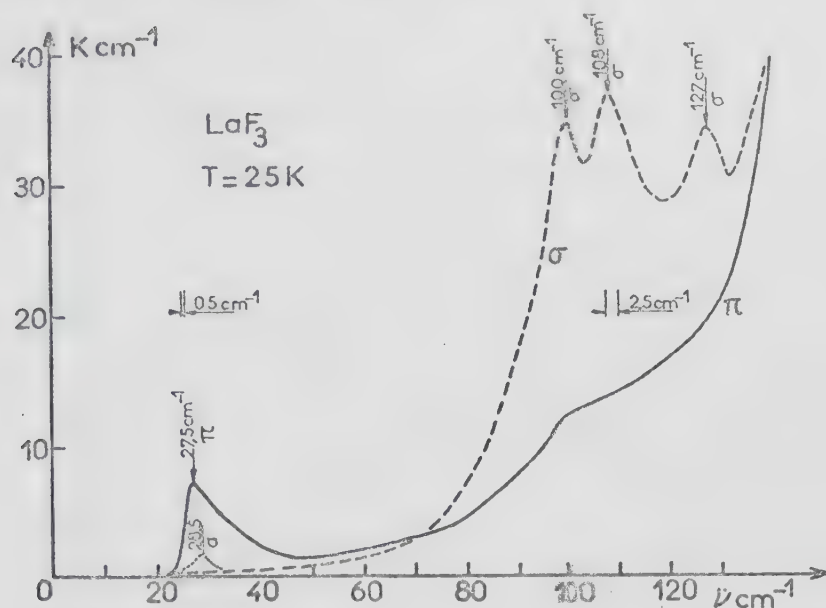


Figure 29 : Spectre d'absorption du fluorure de lanthane dans les orientations π et σ calculé à partir des spectres de transmission de lames de 1 et 7 mm d'épaisseur. (Nous n'avons pas encore enregistré le spectre axial de 50 à 130 cm^{-1})

La raie π de basse fréquence se retrouve dans tous les fluorures étudiés. Sa fréquence augmente de 35 % lorsqu'on parcourt la série bien que la variation de masse du cation ~~cation~~ soit faible : La (139) ; Ce (140) ; Pr (141) ; Nd (144). Le déplacement de fréquence lorsqu'on change le cation ou qu'on modifie la température, est un argument en faveur de l'attribution de la raie π à une vibration du réseau. Toutefois, contrairement aux raies à 100, 108 et 127 cm^{-1} , elle disparaît à température ordinaire. Les raies σ à 100, 108 et 127 cm^{-1} peuvent être attribuées à des fréquences transversales optiques correspondant à un vecteur d'onde nul ($q = 0$) en bon accord avec l'étude de Lowndes (43) dans l'infrarouge moyen.

Fluorure de praséodyme, fluorure de lanthane dopé au praséodyme

a) Instrumentation et résultats :

Dans un premier temps, nous avons étudié le fluorure de praséodyme PrF_3 sous forme de poudre dispersée dans du chlorure de sodium (44). On observe à basse température ($T=18\text{K}$) deux raies vers $100\text{ }\mu\text{m}$ (100 cm^{-1}) et $155\text{ }\mu\text{m}$ (65 cm^{-1}) figure 30.

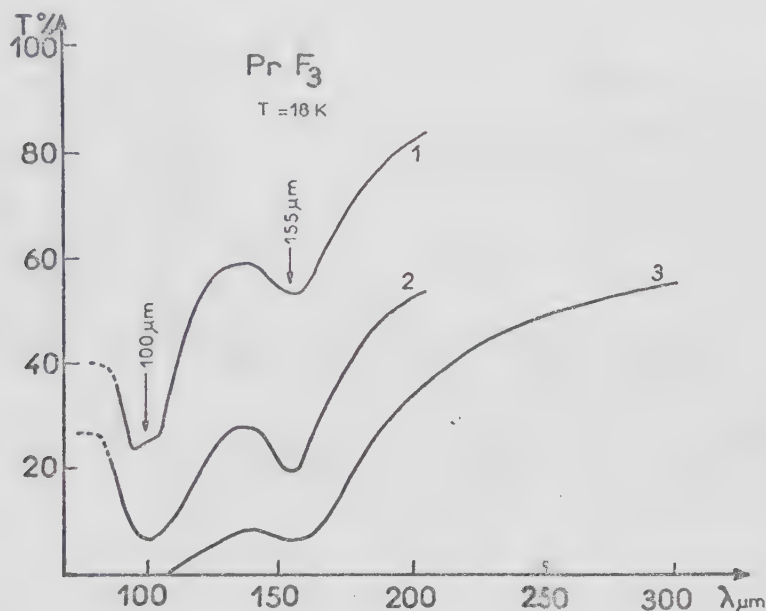


Figure 30 : Transmission de 3 pastilles de PrF_3 dans NaCl (0,010 gr/cm² courbe (1), 0,025 gr/cm² courbe (2) et 0,070 gr/cm² courbe (3)).

Nous avons étudié ensuite un monocristal de PrF_3 dans les orientations axiales, π et σ , de 20 à 130 cm^{-1} à température ambiante, 80 et 25 K(45). Les spectres sont compliqués aussi nous donnons les courbes de transmission (figures 31, 32 et 33) à partir desquels nous avons donné le coefficient d'absorption K (figures 34, 35 et 36). La transmission des lames étudiées

étant faible de 80 à 160 μm , la précision n'est pas assez bonne pour calculer des coefficients d'absorption supérieur à 100.

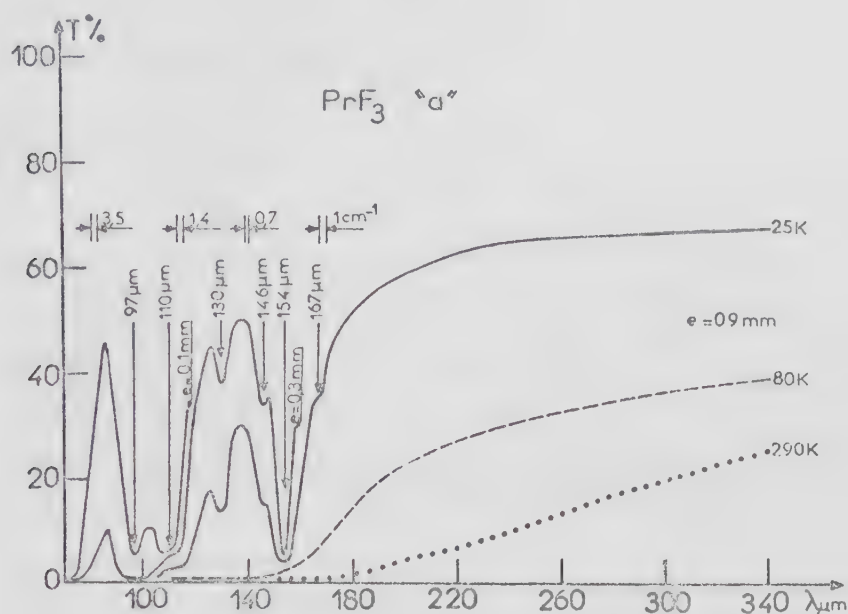


Figure 31 : Transmission du fluorure de praséodyme (orientation axiale) sous trois épaisseurs 0,9 ; 0,3 et 0,1 mm.

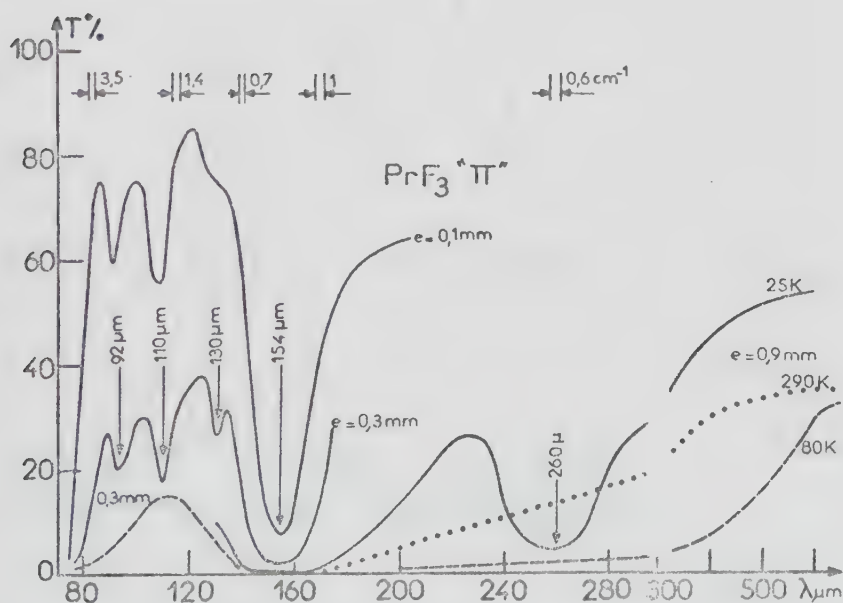


Figure 32 : Transmission du fluorure de praséodyme (orientation π) sous trois épaisseurs 0,9 ; 0,3 et 0,1 mm

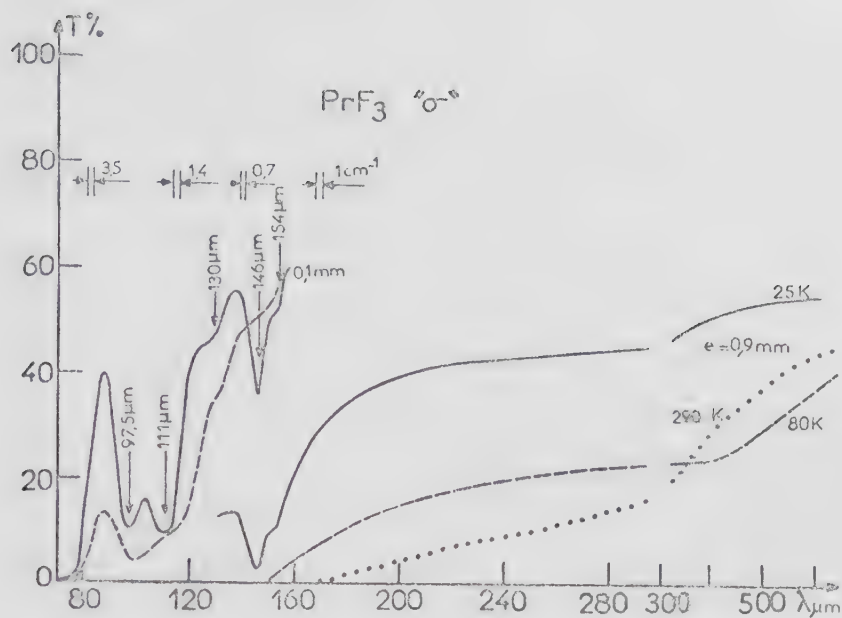


Figure 33 : Transmission du fluorure de praséodyme (orientation σ) sous deux épaisseurs 0,9 ; et 0,1 mm.

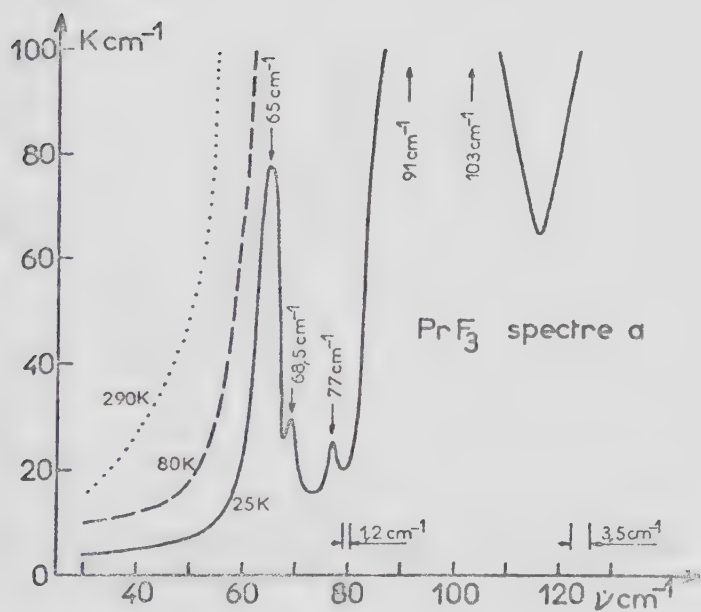


Figure 34 : Spectre d'absorption du fluorure de praséodyme dans l'orientation axiale calculé d'après les spectres d'absorption de la figure 31.

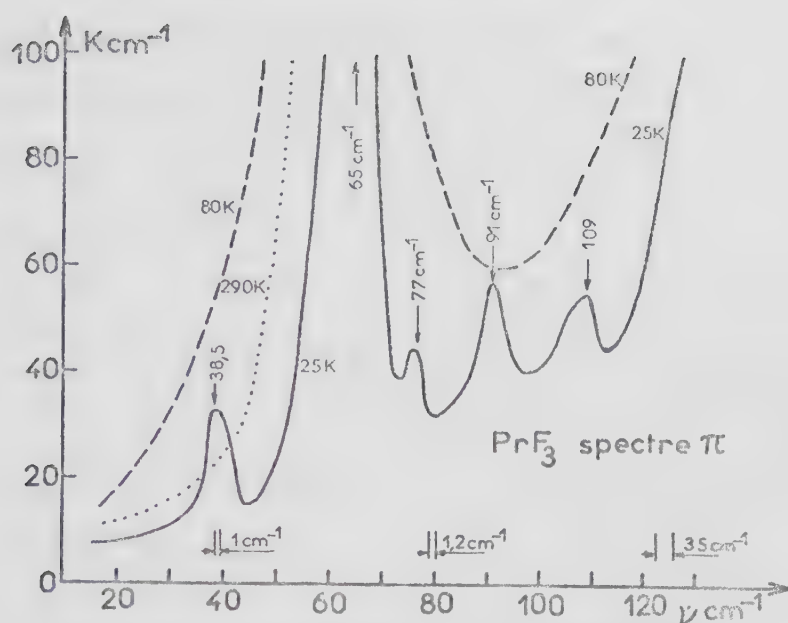


Figure 35 : Spectre d'absorption du fluorure de praséodyme dans l'orientation axiale calculé d'après les spectres d'absorption de la figure 31

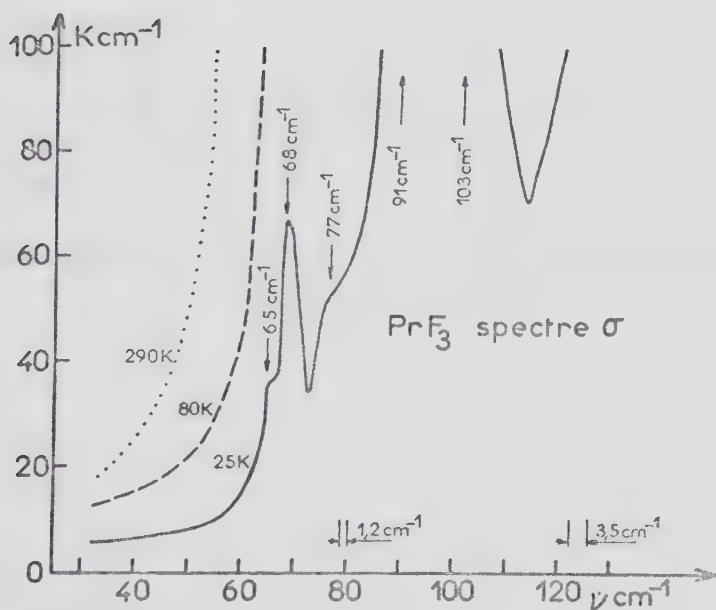


Figure 36 : Spectre d'absorption du fluorure de praséodyme dans l'orientation σ calculé d'après les spectres de transmission de la figure 35

Les 7 raies observées dans cette étude se retrouvent plus ou moins dans les trois spectres axiaux, π et σ . Inversement, il est possible de déterminer le caractère dominant de π ou de σ en tenant compte de l'intensité du coefficient d'absorption dans chaque orientation. Le tableau suivant résume la discussion :

νcm^{-1}	Activité manifestée dans l'orientation			Caractère dominant de π à σ
	a	π	σ	
38,5	o	+	o	π
65	+	+	o	π
68,5	+	o	+	σ
77	+	+	o	π
91	+	+	+	σ plus important que π
103	+	o	+	σ
109	o	+	o	π

Tableau III : Caractère dominant des raies observées dans PrF_3 en lumière polarisée de 20 à 130 cm^{-1} pour $T = 25 \text{ K}$

Le cryostat à bobine supraconductrice précédemment décrit, nous a permis d'observer la transmission d'une lame de 1,3 mm d'épaisseur de PrF_3 entre 55 et 85 cm^{-1} . La température de l'échantillon étant cette fois celle du bain cryogénique soit $4,2 \text{ K}$.

L'axe optique du cristal était contenu dans le

plan de la lame et perpendiculaire à la direction de propagation de la lumière. Nous avons reporté figure 37 le coefficient d'absorption K calculé à partir des spectres de transmission avec et sans champ magnétique.

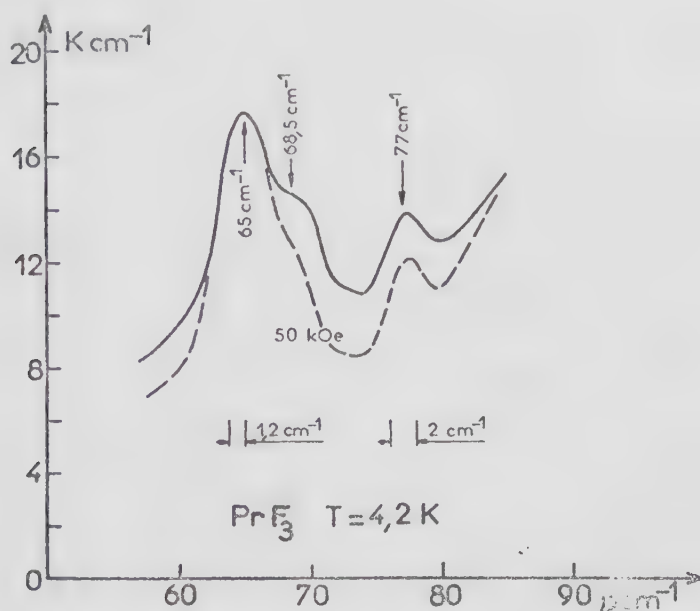


Figure 37 : Spectre d'absorption du fluorure de praséodyme entre 55 et 85 cm^{-1} calculé à partir du spectre de transmission d'une lame de 1,3 mm d'épaisseur avec et sans champ magnétique.

On retrouve les raies à 65, 68,5 et 77 cm^{-1} , mais l'absorption est plus faible que celle observée figures 34, 35 et 36. Cette différence s'explique peut-être par la différence de température (25 et 4,2 K) et par le fait qu'on étudie ici simultanément les spectres π et σ . Le champ magnétique (50 kOe) ne provoque pas de déplacements de la fréquence des raies mais diminue un peu l'ab-

sorption de part et d'autre de la raie à 65 cm^{-1} .

Nous avons également disposé d'un monocristal de fluorure de lanthane dopé au praséodyme $\text{LaF}_3:\text{Pr}^{3+}$ (1 mole %). Une raie polarisée π apparaît à 55 cm^{-1} et une polarisée σ à 80 cm^{-1} pour $T = 25 \text{ K}$ (figure 38, courbes (a)).

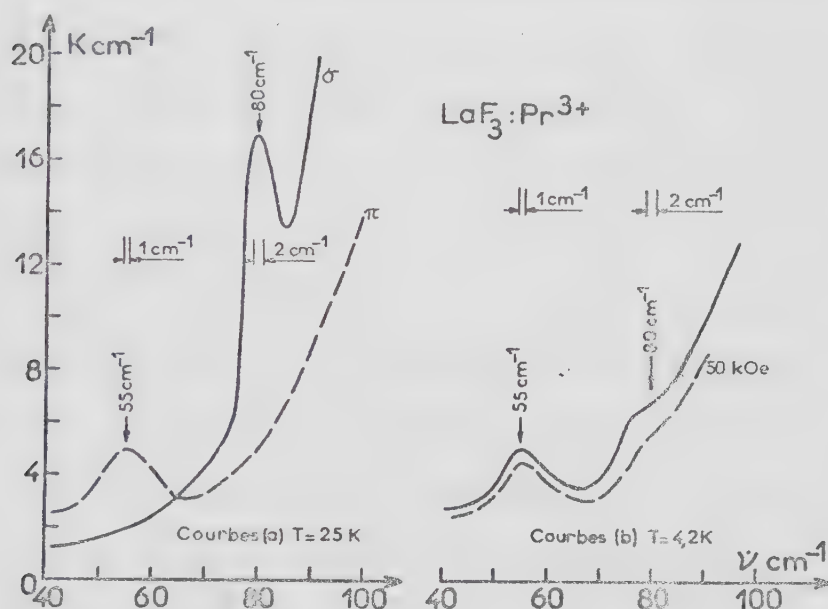


Figure 38 : Courbes (a) : Spectre d'absorption du fluorure de lanthane dopé au praséodyme entre 40 et 100 cm^{-1} , pour les orientations π et σ (calculé à partir des spectres de transmission de lames de 1,5 et 7 mm d'épaisseur). La raie à 55 cm^{-1} n'est pas visible dans l'orientation axiale et nous n'avons pas encore d'informations pour la raie à 80 cm^{-1} .

Courbes (b) : Spectre d'absorption de $\text{LaF}_3:\text{Pr}^{3+}$ entre 40 et 100 cm^{-1} calculé à partir du spectre de transmission d'une lame de 5,5 mm d'épaisseur avec et sans champ magnétique.

Comme nous l'avions remarqué pour PrF_3 pur, le champ magnétique (50 kOe) ne déplace pas les raies observées. Une faible diminution de l'absorption est notée

figure 38, courbes (b). Il faut également noter que l'absorption est beaucoup plus intense dans PrF_3 que dans $\text{LaF}_3:\text{Pr}^{3+}$ mais que la largeur des raies est d'un même ordre.

Discussion

Dans le fluorure de praséodyme, l'ion Pr^{3+} se-rait dans un site de symétrie C_{2V} , assez faible pour que les $2J + 1$ sous-niveaux correspondant à un moment cinétique total J apparaissent distincts. L'ion praséodyme possède deux électrons 4f et dans l'état fondamental, son moment cinétique total est $J=4$. On attend donc neuf sous-niveaux. Il était alors tentant d'interpréter les raies comme des transitions issues du sous-niveau fondamental de l'ion praséodyme vers les sept autres composantes du niveau $^3\text{H}_4$ séparées par le champ cristallin (45). Toutefois, d'après Caspers et coll. (46), la plupart des niveaux de Pr^{3+} dans LaF_3 seraient situés beaucoup plus haut (figure 39). D'après ce que l'on sait sur l'absorption de l'infrarouge lointain par l'ion Pr^{3+} dans des matrices voisines, par exemple LaCl_3 , il ne semble pas qu'on puisse attendre une modification importante de ces niveaux lorsqu'on remplace LaF_3 par PrF_3 . Notre première interprétation (45) doit donc être révisée. Par ailleurs, dans le domaine du visible, on a souvent observé des raies vibroniques faisant intervenir des phonons de basse fréquence. Par exemple, pour Pr^{3+} et Nd^{3+} dans NdCl_3 (47), ces fréquences sont très basses : 7, 14, 20, 73, 81, 84, 92, 98, 104, 114 et 120 cm^{-1} , etc...

L'activité dans l'infrarouge lointain de phonons analogues de basse fréquence peut être élucidé assez simplement en étudiant les spectres de plusieurs fluorures de terres rares dans l'infrarouge lointain et en cherchant les raies communes.

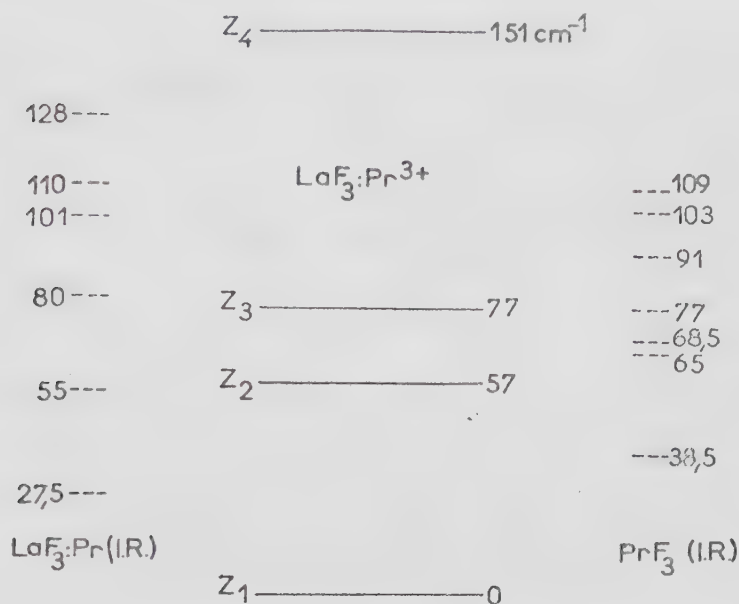


Figure 39 : Les quatres premiers sous-niveaux de Pr^{3+} dans LaF_3 , au centre d'après Caspers, à gauche d'après nos mesures (à droite les niveaux que nous avons observés dans PrF_3).

La raie π de LaF_3 à $27,5 \text{ cm}^{-1}$ se retrouve dans chacun des fluorures de terre rare étudiés, et ici à $38,5 \text{ cm}^{-1}$ pour PrF_3 , (34 cm^{-1} pour NdF_3). Il en est de même pour les raies de LaF_3 à 100 et 108 cm^{-1} qui se retrouvent dans PrF_3 à 103 et 109 cm^{-1} .

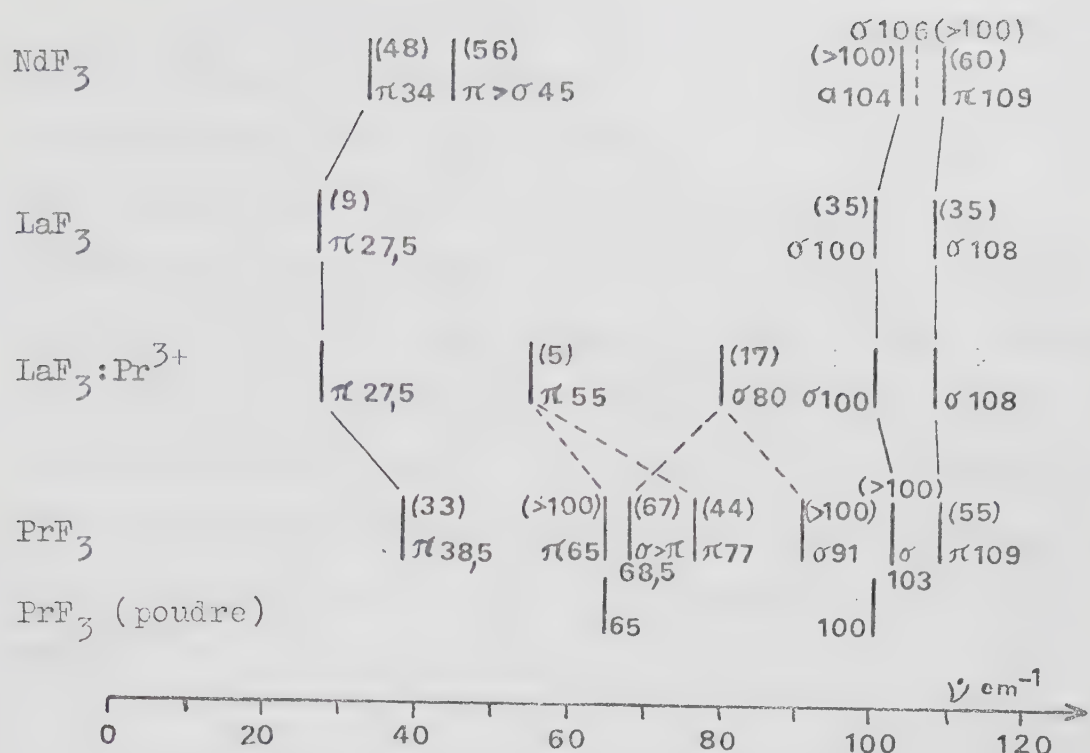


Figure 40 : Comparaison de la position des raies de PrF_3 et de $\text{LaF}_3:\text{Pr}^{3+}$. Le nombre entre parenthèses représente la valeur du coefficient d'absorption K en cm^{-1})

On donne également figure 40 la position des raies observées dans NdF_3 . Pour les raies de réseau vers 100 cm^{-1} il est vraisemblable que les raies ' α ' 104 cm^{-1} et σ 106 cm^{-1} sont confondues. Il y aurait donc entière similitude entre NdF_3 (σ 104 cm^{-1} et π 109 cm^{-1}) et PrF_3 (σ 103 cm^{-1} et π 109 cm^{-1}). La raie à 108 cm^{-1} de LaF_3 est polarisée σ , peut-être s'agit-il d'une imprécision dans nos mesures. Il faut rappeler que la transmission est très faible.

Nous proposons de faire la parallèle entre la raie π de $\text{LaF}_3:\text{Pr}^{3+}$ à 55 cm^{-1} et les raies π de PrF_3 à 65 et 77 cm^{-1} , ainsi que la raie σ de $\text{LaF}_3:\text{Pr}^{3+}$ à 80 cm^{-1} .

avec les raies σ de PrF_3 à 68,5 et 91 cm^{-1} .

Il y a également analogie entre les raies intenses de PrF_3 monocristal à 65 et 91 cm^{-1} , ($K > 100 \text{ cm}^{-1}$) et les raies observées dans PrF_3 en poudre à 65 et 100 cm^{-1} . Ces deux raies 55 et 80 cm^{-1} ($\text{LaF}_3:\text{Pr}^{3+}$) et quatre raies à 65 ; 68,5 ; 77 et 91 cm^{-1} (PrF_3) bien que non modifiées par un champ magnétique de 50 kOe sont caractéristiques de PrF_3 et pourraient être d'origine électronique. Il faut rappeler qu'il n'y a pas ici de doublet de Kramer J est pair, et que le moment magnétique de l'ion Pr^{3+} est relativement faible ($p^2 \approx 7$ magnétons de bohr au carré alors qu'on a 113 avec Dy^{3+} ou Ho^{3+} et 92 avec Er^{3+}).

Fluorure de néodyme, fluorure de lanthane dopé au néodyme.

a) Instrumentation et résultats :

Nous avons disposé d'un monocristal de fluorure de néodyme NdF_3 (37) à partir duquel nous avons étudié le spectre de transmission dans les trois orientations axiales, π et σ . Nous avons reporté figures 41 et 42 le coefficient d'absorption K calculé à partir des précédents spectres.

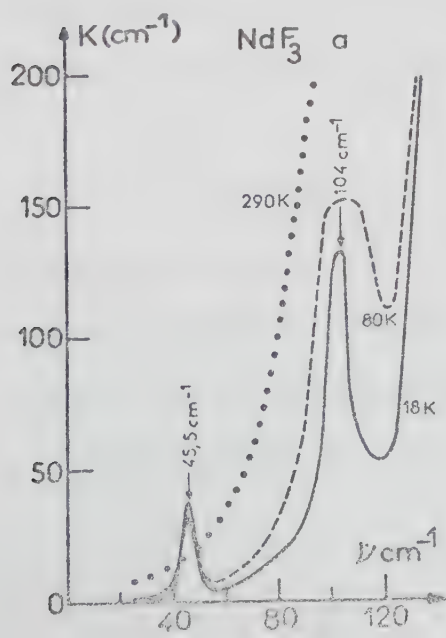


Figure 41 : spectre d'absorption du fluorure de néodyme dans l'orientation axiale (calculé à partir du spectre de transmission de lames de 0,2 et 0,6 mm d'épaisseur).

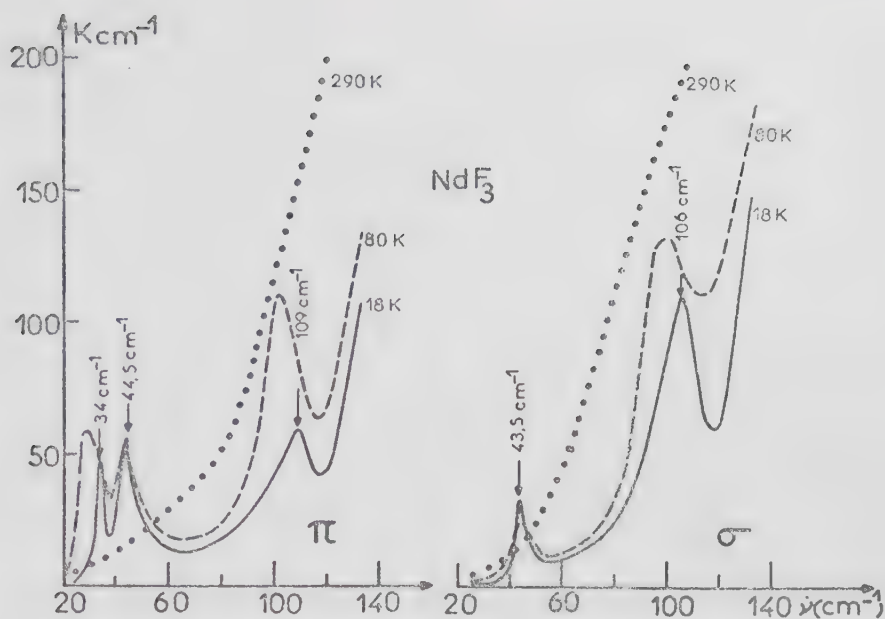


Figure 42 : spectres d'absorption du fluorure de néodyme dans les orientations π et σ (calculés à partir de spectres de transmission de lames de 0,2 ; 0,6 et 2,15 mm d'épaisseur).

Le spectre de NdF_3 , plus simple que celui de PrF_3 , présente néanmoins la même absorption importante. Le tableau suivant donne le coefficient d'absorption K pour chacune des raies observées.

Les raies à 34, 109, 106 et 104 cm^{-1} se retrouvent à 80 K avec des fréquences plus faibles et une absorption plus intense. Par contre, la raie à 45 cm^{-1} visible dans les trois orientations est assez peu modifiée lorsqu'on augmente la température de 18 à 80 K.

$\nu \text{ cm}^{-1}$	a	π	σ
34		48	
$\begin{cases} 45,5 \\ 44,4 \\ 43,5 \end{cases}$	48	56	31
109		60	
$\begin{cases} 106 \\ 104 \end{cases}$	130		110

Tableau IV - Valeur du coefficient d'absorption $K \text{ cm}^{-1}$
des raies de NdF_3 observées entre 20 et
140 cm^{-1} à $T=18 \text{ K}$

Nous avons soumis une lame non orientée de NdF_3 à un champ magnétique. On voit figure 43 que la raie centrée à 46 cm^{-1} s'élargit et que son intensité décroît en fonction du champ magnétique appliqué. Nous avons reporté la fréquence de la raie en fonction du champ magnétique sur le médaillon de la même figure et l'on constate que, dans la limite de la précision des mesures, la variation de fréquence est proportionnelle au champ.

Nous avons poursuivi ce travail par l'étude d'un monocristal de fluorure de lanthane dopé au néodyme $\text{LaF}_3:\text{Nd}^{3+}$ (1 mole %), (37). La figure 44 donne le coefficient d'absorption de 30 à 80 cm^{-1} , c'est-à-dire entre les raies du réseau LaF_3 .

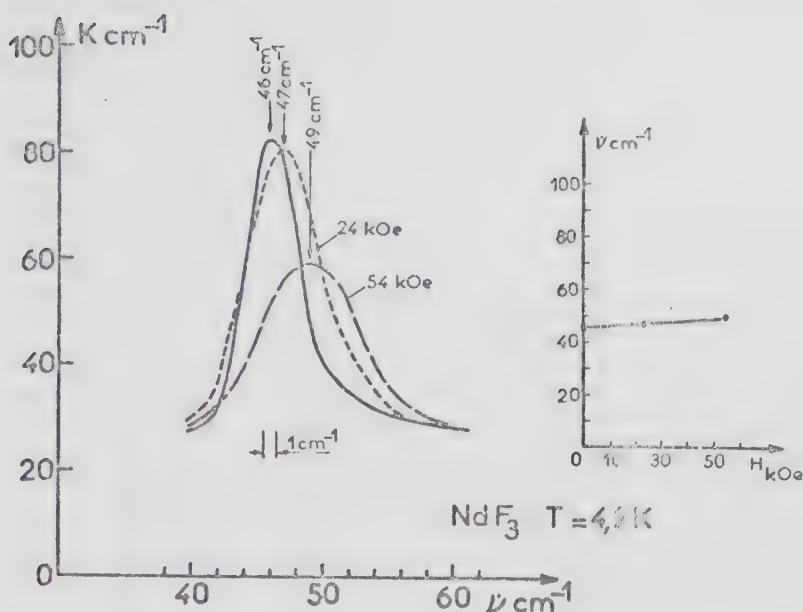


Figure 43 : spectre d'absorption du fluorure de néodyme de 40 à 60 cm^{-1} , avec et sans champ magnétique. Le coefficient d'absorption K est calculé à partir du spectre de transmission d'une lame de 0,2 mm d'épaisseur.

On retrouve la raie propre au néodyme à 45 cm^{-1} visible également dans les trois orientations axiales π et σ . L'intensité du pic d'absorption est dans ce cas environ dix fois plus faible qu'avec NdF_3 pur.

Ce même échantillon (37) a été étudié en lumière non polarisée en présence d'un champ magnétique. On voit apparaître figure 45 le même phénomène que celui observé avec NdF_3 : déplacement, élargissement et diminution d'intensité en fonction du champ magnétique. Mais ici un champ de 50 kOe sépare distinctement deux raies à $45,5$ et $49,5 \text{ cm}^{-1}$. Avec un champ de 40 kOe on observait déjà l'amorce de la décomposition. Il est à remarquer que ce doublement conduit

à des raies dont la largeur n'est guère supérieure à la résolution du spectromètre.

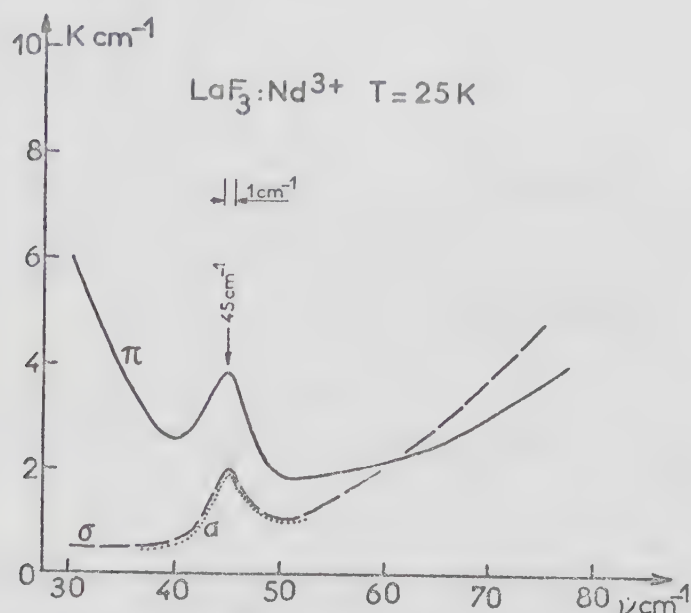


Figure 44 : coefficient d'absorption K du fluorure de lanthane dopé au néodyme dans les orientations axiales π et σ .

La précision dans la détermination du maximum d'absorption ne permet pas de tenir compte de la variation de fréquence entre les positions de la raie de Nd^{3+} observées dans les spectres de NdF_3 orienté et en lumière polarisée (43,5 ; 44,4 ; 45,5 cm^{-1}), dans NdF_3 en lumière naturelle 46 cm^{-1} et dans $\text{LaF}_3:\text{Nd}^{3+}$ (45 cm^{-1}).

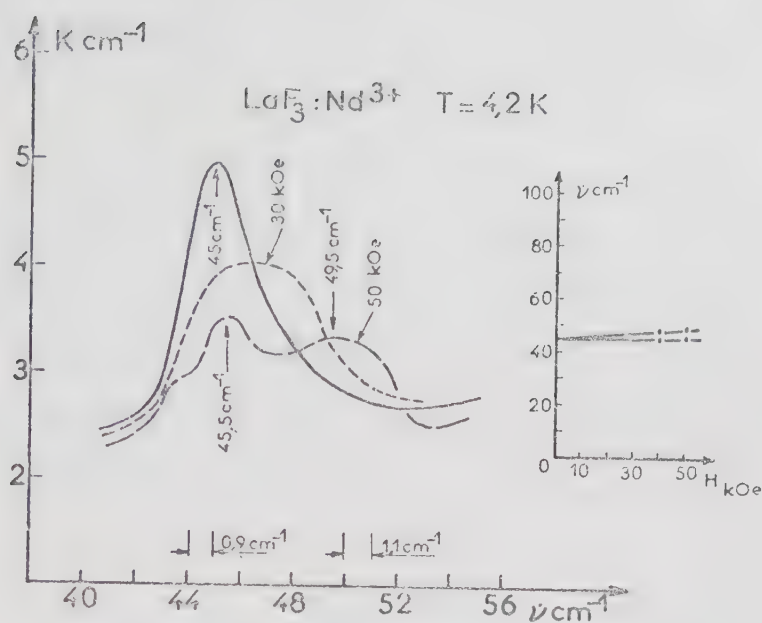


Figure 45 : spectre d'absorption du fluorure de lanthane dopé au néodyme entre 40 et 56 cm^{-1} , avec et sans champ magnétique, calculé à partir du spectre de transmission d'une lame de 4 mm d'épaisseur.

Discussion :

La raie π de NdF_3 à 34 cm^{-1} est comparable à la raie de basse fréquence du réseau cristallin de LaF_3 à $27,5 \text{ cm}^{-1}$. Les raies à $104\text{--}106 \text{ cm}^{-1}$ et 109 cm^{-1} de NdF_3 dont la fréquence diminue lorsque la température augmente sont à rapprocher des raies à 100 et 108 cm^{-1} de LaF_3 .

La raie à 45 cm^{-1} visible dans les trois orientations axiales, π et σ à la fois dans NdF_3 et dans $\text{LaF}_3:\text{Nd}^{3+}$ représenterait le premier niveau Stark $^4I_{9/2}$. Les spectres

d'absorption dans le visible, et de fluorescence dans le visible de l'ion Nd^{3+} ($4f^3$) dans LaF_3 (38) (48) et NdF_3 (49) permettrait d'ailleurs de prévoir ce niveau à 45 cm^{-1} .

Chacun des cinq niveaux Stark du multiplet $^4I_{9/2}$ de l'ion Nd^{3+} dans le réseau LaF_3 serait un doublet de Kramer qui se décomposerait en deux niveaux Zeeman dans un champ magnétique extérieur. Cependant la nature électronique de la raie à 45 cm^{-1} est clairement mise en évidence par son dédoublement.

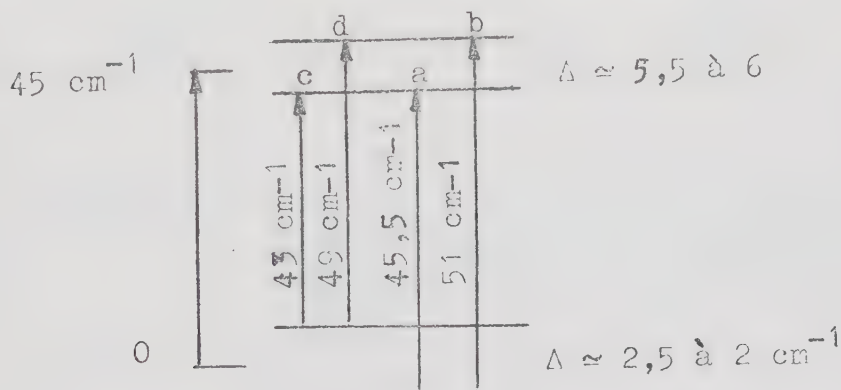


Figure 45 bis : essai d'interprétation des transitions observées dans $\text{LaF}_3:\text{Nd}^{3+}$ soumis à un champ magnétique extérieur de 50 kOe

Il s'agirait des deux transitions 'a' et 'b' du niveau fondamental (figure 45 bis) vers les deux composantes de Kramer du premier sous-niveau excité. Ce résultat est en bon accord avec la publication de Parrisch (54), mais nous n'avons pas retrouvé la raie à $50,5 \text{ cm}^{-1}$ attribuée au réseau. En revanche la faible absorption observée à 43 cm^{-1} proviendrait de la transition 'c' (figure 45 bis). La fréquence de la transition 'd' serait de 49 cm^{-1} et ceci expliquerait la largeur de la raie observée à 49 cm^{-1} . Les composantes 'c' et 'd' n'avaient pas été observées par Parrisch.

qui disposait d'une résolution plus faible $\Delta\nu = 2 \text{ cm}^{-1}$ à la place de 0,9 à 1,1 cm^{-1} ici.

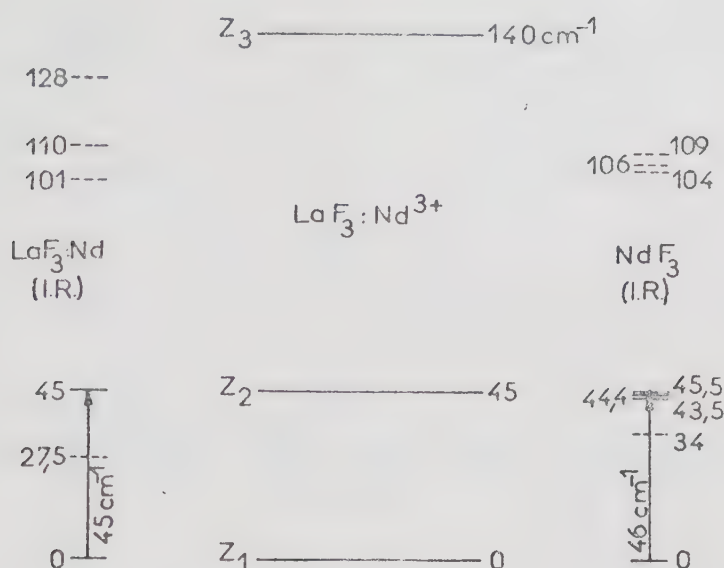


Figure 46 : Les trois premiers sous-niveaux de Nd^{3+} dans LaF_3 au centre d'après Caspers, à gauche d'après nos mesures. A droite les niveaux de NdF_3 que nous avons observés.

Fluorure de cerium, fluorure de lanthane dopé au cerium :

Nous avons étudié figure 50 le spectre d'absorption d'une lame de fluorure de cérium CeF_3 (37) d'orientation quelconque. Nous trouvons la raie de basse fréquence du réseau cristallin à 30 cm^{-1} et une raie à 108 cm^{-1} qui serait la première de la série des raies du réseau, comme dans LaF_3 , PrF_3 et NdF_3 . La première raie électronique serait située vers 151 cm^{-1} (50) et sort du domaine de notre étude. Nous avons également étudié un monocristal de $\text{LaF}_3:\text{Ce}^{3+}$ (1 mole %) qui ne présentait pas d'autre absorption que celle du réseau LaF_3 .

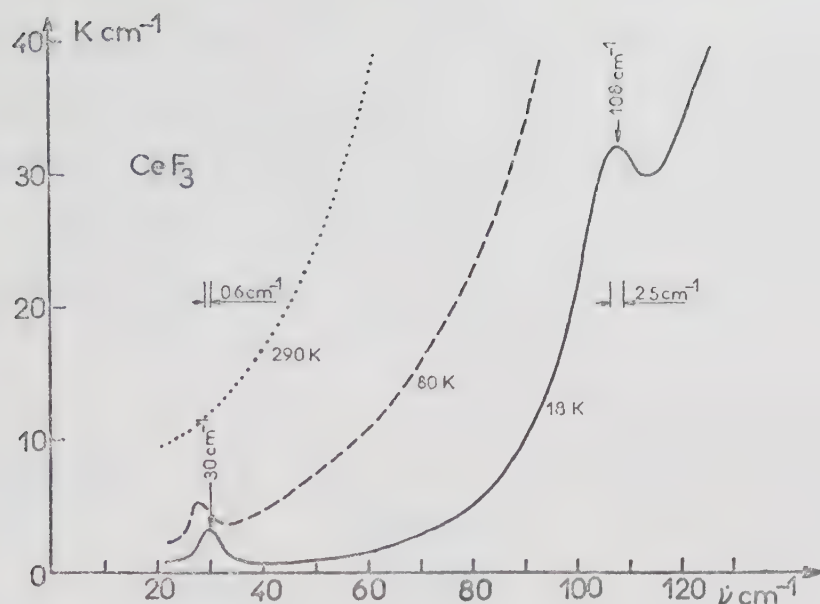


Figure 47 : Spectre d'absorption du fluorure de cérium calculé à partir du spectre de transmission d'une lame de 1 mm d'épaisseur

Fluorure de lanthane dopé à l'erbium :

Le spectre de 45 à 85 cm^{-1} d'un monocristal de fluorure de lanthane dopé à l'erbium $\text{LaF}_3:\text{Er}^{3+}$ (1 mole %) (37) en lumière non polarisée fait apparaître deux raies à 52 et 73,5 cm^{-1} . Cette dernière raie se retrouve également dans $\text{LaF}_3:\text{Ho}$ et $\text{LaF}_3:\text{Dy}$. Il pourrait s'agir d'une vibration de réseau induite par une impureté incluse dans le réseau, qui par ailleurs est environ 5 fois moins transparent que lorsque LaF_3 n'est pas activé par d'autres terres rares. La raie à 52 cm^{-1} est très fine, sa largeur est d'environ 2 cm^{-1} et l'absorption au sommet du pic atteint une valeur $K_M = 20 \text{ cm}^{-1}$. Il s'agit là d'une absorption supplémentaire ΔK qui s'ajoute à celle du réseau, avec $\Delta K \approx 10 \text{ cm}^{-1}$.

Soumise à un champ magnétique de 25 kOe cette raie se déplace vers les plus grandes fréquences et s'élargit en se scindant en deux raies à 54,5 et 59,5 cm^{-1} . La largeur de chaque raie du doublet semble rester voisine de 2 cm^{-1} , mais l'intensité de la première ($\nu = 54,5 \text{ cm}^{-1}$) est beaucoup plus grande que celle de la seconde ($\nu = 59,5 \text{ cm}^{-1}$)

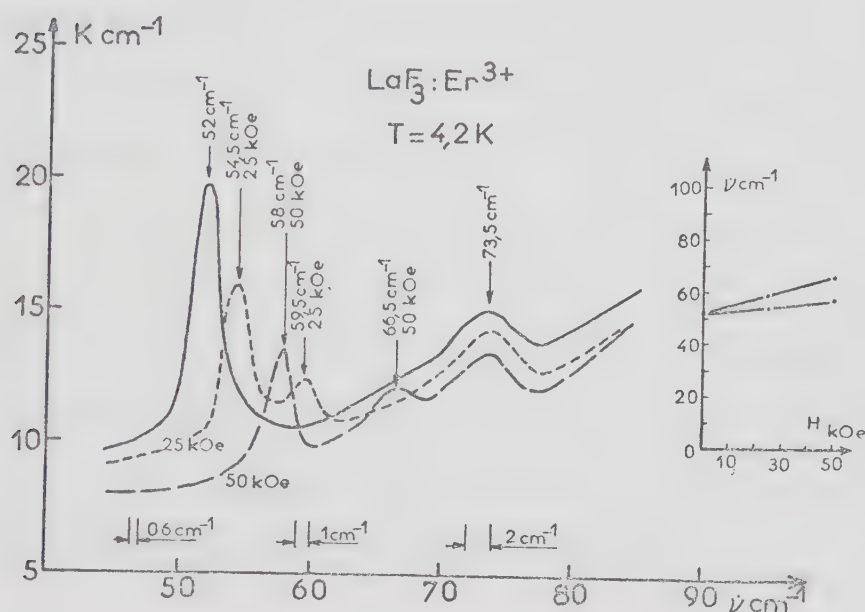


Figure 48 : Spectre d'absorption du fluorure de lanthane dopé à l'erbium avec et sans champ magnétique. Le coefficient d'absorption K a été calculé à partir du spectre de transmission d'une lame de 1 mm d'épaisseur.

Le premier niveau Starck excité du multiplet $^4I_{15/2}$ de l'ion $\text{Er}^{3+} (4f^{11})$ dans LaF_3 est attendu à 52 cm^{-1} (51) (52) et nous obtenons directement une transition à cette fréquence.

Parrisch et coll. (53) montrent que la raie à 52 cm^{-1} est partiellement polarisée avec la composante σ 50 % plus importante que la composante π . Sous l'action d'un champ magnétique, ils voient apparaître 6 composantes grossièrement équidistantes entre 50 et 67 cm^{-1} .

Dans notre expérience, nous observons seulement deux composantes à 58 et $66,5 \text{ cm}^{-1}$ avec un champ magnétique de 50 kOe. Il s'agit certainement de transitions entre le niveau fondamental et les deux composantes du premier doublet excité de Kramer de l'ion Er^{3+} . Les composantes trouvées par Parrisch vers 50 ; 52 ; 56 cm^{-1} n'existent pas. Peut-être que dans l'échantillon de $\text{LaF}_3:\text{Er}^{3+}$ utilisé par ces auteurs (et dont ils ne disent rien sur l'origine) existe-t'il plusieurs sites pour l'ion Er^{3+} comme ils le suggèrent ? Le cristal utilisé pour nos expériences (37) apparaît de qualité supérieure.

C O N C L U S I O N S

=====

L'étude des terres rares dans l'infrarouge lointain s'est avérée intéressante en mettant en évidence des transitions électroniques entre niveaux de faible énergie (moins de 100cm^{-1}). Cependant, dans de nombreux cas pour ne pas dire dans tous les cas, l'étude en champ magnétique est nécessaire pour distinguer avec certitude les transitions d'origine électronique, de celles d'origine vibronique.

La technique la plus simple pour soumettre un échantillon refroidi à un champ magnétique intense étant l'utilisation d'une bobine supraconductrice, nous avons été conduit à étudier le fonctionnement d'un récepteur refroidi. Mais l'application du bolomètre au germanium ne sera pas limitée aux seules mesures en champ magnétique, car les résultats obtenus (défectivité environ 20 fois meilleure que nos récepteurs du type de Golay) laissent prévoir bien d'autres utilisations (haute résolution par exemple).

Les premiers résultats avec champ magnétique que nous avons indiqués montrent clairement les avantages de la méthode. Cependant, si nous observons un dédoublement évident dans $\text{LaF}_3:\text{Er}^{3+}$, nous constatons que le pouvoir de résolution de notre spectromètre est limité devant la finesse de ces phénomènes. Il y a là matière à progrès qui ne manqueront pas d'être développés.

REFERENCES

=====

- (1) F.J. LOW
Low temperature germanium bolometer .
J. Opt. Soc. Amer., 51, 1961, p. 1 300.
- (2) C.E. JONES, Jr., A. Ray HILTON, J.B. DAMREL, Jr and C.C HELMS
The cooled germanium bolometer as a far infrared detector.
Appl. Optics., 4, 1965, p. 683.
- (3) Y. OKA, K. NAGASAKA, and S. NARITA,
Far infrared germanium detectors.
Japan, J. appl. Phys., 7, 1968, p. 611
- (4) E. ADACHI, M. MORIOKA, and S. TAHYAMA,
Performance characteristics of a low-temperature germanium
bolometer in the far-infrared region.
J. Opt. Soc. Amer., 59, 1969, P. 1 547.
- (5) P.L. RICHARDS,
Proc. NATO Advanced Study Inst.
Delft, August 5 to 23, 1968.
Ed. S.S. Mitra and S. Nudelman
Far infrared properties of solids .
Plenum Press, New-York, 1970, p. 103.
- (6) Y. NAKAGAWA, and H. YOSHINAGA,
Characteristics of high-sensitivity Ge bolometer .
Japan, J. Appl. Phys., 9, 1970, p. 125

- (7) S. ZWERDLING, R.A. SMITH, and J.P. THERIAULT,
A fast, high responsivity bolometer detector for the very
far infrared.
Infrared Phys., 8, 1968, p. 271.
- (8) A. HADNI, P. STRIMER, R. THOMAS, M. DUGUE, J.F. GREMILLET and
M. MOULIN
Improvement in the Signal-to-Noise ratio in far infrared due
to the use of a gallium-doped germanium bolometer.
Phys., stat. sol. (a), 5, 1971, p. 707.
- (9) A. HADNI, P. STRIMER, et R. THOMAS,
Etude d'un bolomètre dopé au gallium en vue de la détection de
l'infrarouge, (sous presse).
- (10) A. HADNI,
Essentials of Modern Physics Applied to the Study of the
Infrared,
Pergamon Press Ltd, Oxford, 1967, p. 264 et 642.
- (11) A. HADNI, R. THOMAS, et J. PERRIN,
Sur la sensibilité d'un récepteur pyroélectrique d'infrarouge
modulé entre 10 et 300 000 c.p.s.
Comptes rendus, 268, 1969, p. 325.
- (12) P.H. KEESON and N. PEARLMAN ,
The atomic heat of germanium below 4 K.
Phys. Rev., 91, 1953, p. 1 347.
- (13) Amplificateur 'HR 8' avec préamplificateur 'model 112'
P.A.R., Princeton, New-Jersey, U.S.A.
- (14) Bobine Supracoax 'type 65-136', Sodern, Suresnes, F.
- (15) S. DEINESS,
Optimising of high current lead.
Cryogenics, oct. 1965.

(16) P. STRIMER

Spectres d'absorption de composés divers dans l'infrarouge lointain "Terres rares et halogénures d'argent".
D.E.S. , NANCY, 1968.

(17) P. POINSOT, X. GERBAUX, P. STRIMER, et A. HADNI,

Spectromètre à réseau pour l'infrarouge lointain, étude du titanate de barym, du quartz et de l'eau liquide.
Comptes rendus, 253, 1961, p. 2 049.

(18) J.M. MUNIER

Etudes de spectres d'absorption et de réflexion des carbonates dans l'infrarouge lointain en lumière polarisée.
D.E.S, NANCY, 1961.

(19) A. HADNI, J. CLAUDEL, E. DECAMPS, X. GERBAUX, et P. STRIMER.

Spectres d'absorption de monocristaux dans l'infrarouge lointain (50-1 600 μm), à la température de l'hélium liquide : iodure de cérium, quartz, germanium et nitrate de néodyme.
Comptes rendus, 255, 1962, p. 1595.

(20) A. HADNI,

Far-infrared absorption of ruby at liquid hélium temperature.
Appl. Optics, 2, 1963, p. 977.

(21) A. HADNI, G. MORLOT, et P. STRIMER

Les niveaux d'énergie de basse fréquence du ruby concentré.
Comptes rendus, 258, 1964, p. 515.

(22) A. HADNI, et P. STRIMER,

Transitions électroniques dans l'infrarouge lointain.
Comptes rendus, 257, 1963, p. 398.

(23) G.H. DIEKE, and R. SARUP,

Fluorescence spectrum of PrCl_3 and the levels of the Pr^{3+} ion.
J. Chem. Phys., 29, 1958, p. 741.

(24) J.T. HOUGEN, and S.SINGH

Electronic and vibrational Raman spectra of PrCl_3 and LaCl_3
Proc. Roy. Soc., A, 277, 1964, p. 193.

- (25) M.S. MAGNO, and G.H. DIEKE
Absorption and fluorescence spectra of hexagonal SmCl_3
and their Zeeman effects.
J. Chem. Phys., 37, 1962, p. 2 354.
- (26) F. VARSANYI, and G.H. DIEKE
Infrared absorption of some hexagonal rare-earth chlorides.
J. Chem. Phys., 36, 1962, p. 835.
- (27) G.H. DIEKE, and S. SINGH
Absorption and fluorescence spectra with magnetic properties
of ErCl_3 .
J. Chem. Phys., 35, 1961, p. 555.
- (28) F. VARSANYI, and G.H. DIEKE,
Energy levels of hexagonal ErCl_3 .
J. Chem. Phys., 36, 1962, p. 2 951.
- (29) J.W. RAKESTRAW and G.H. DIEKE,
Spectra and energy levels of Er^{3+} in YCl_3 .
J. Chem. Phys., 42, 1965, p. 873.
- (30) H.M. CROSSWHITE, and G.H. DIEKE
Spectrum and magnetic properties of hexagonal DyCl_3 .
J. Chem. Phys., 35, 1961, p. 1 535.
- (31) A. HADNI, et P. STRIMER,
Transitions électroniques dans l'infrarouge lointain: chlorure
anhydres de praséodyme et de samarium.
Comptes rendus, 258, 1964, p. 5 616.
- (32) A. HADNI, X. GERBAUX, G. MORLOT, and P. STRIMER,
Far infrared electronic transitions in rare earth and transition
éléments ion embedded in crystals.
Japanese J. Appl. Phys., 4, 1965, p. 547.
- (33) A. HADNI, et P. STRIMER,
Spectres d'absorption de chlorure d'erbium et du chlorure
de dysprosium dans l'infrarouge lointain.
Comptes rendus 267, 1968, p. 400.

- (34) F. BERTAUT, et F. FORRAT
Structure des ferrites ferrimagnétiques des terres rares.
Comptes rendus, 242, 1956, p. 382.
Etude des paramètres des grenats.
Comptes rendus, 244, 1957, p. 96.
- (35) Mme VEYSSIE, A. HADNI, et P. STRIMER,
Spectre d'absorption, dans l'infrarouge lointain, du gallate
de dysprosium à structure de grenat.
J. Phys. 27, 1966, p. 43.
- (36) B. DREYFUS, J. VERDONE, et Mme VEYSSIE,
Crystalline field at the rare earth ion in the erbium gallium
garnet.
J. Phys. Solids, 26, 1965, p. 107.
- (37) OPTOVAC, Inc., North Brookfield, Mass, U.S.A
- (38) S.A. JOHNSON, H.G. FREIE, A.L. SCHAWLOW, and W.M. YEN
Thermal shifts in the energy levels of $\text{LaF}_3:\text{Nd}^{3+}$
J. Opt. Soc. Amer., 57, 1967, p. 734.
- (39) E.Y. WONG, O.M. STAFSUDD, and D.R. JOHNSTON,
Absorption and fluorescence spectra of several praseodymium
doped crystals and the change of covalence in the chemical
bonds of the praseodymium.
Phys. Rev., 131, p. 990, 1963.
- (40) E.V. SAYRE, and S. FREED,
Absorption spectrum and quantum states of the praseodymium
ion. II. Anhydrous praseodymium fluoride in film.
J. Chem. Phys., 23, 1965, p. 2066.
- (41) J.H. Van VLECK
The puzzle of rare-earth spectra in solids
J. Phys. Chem., 41, 1937, p. 67.

- (42) A. HADNI, P. STRIMER, et F. VERMILLIARD
 Sur les raies de basse fréquence du fluorure de praséodyme
 et d'autres fluorures de terres rares observées par absorption
 dans l'infrarouge lointain.
 Comptes rendus, 269, 1969, p. 1 113.
- (43) R.P. LOWNDES, J.F. PARRISH, and C.H. PERRY,
 Optical phonons and symmetry of tysonite lanthanide fluorides.
 Phys. Rev., 182, 1969, p. 913.
- (44) A. HADNI, G. MORLOT, and P. STRIMER,
 Far-infrared electronic transitions in solids.
 I.E.E.E.J. Quantum Electr., QE-3, 1967, p. 111.
- (45) A. HADNI, et P. STRIMER,
 Sur l'absorption et le dichroïsme dans l'infrarouge lointain
 d'un monocristal de fluorure de praséodyme à basse température
 Comptes rendus, 265, 1967, p. 811.
- (46) H.H. CASPERS, H.E. RAST, and R.A. BUCHANAN,
 Energy levels of Pr^{3+} in LaF_3 .
 J. Chem. Phys. 43, 1965, p. 2 124.
- (47) E. COHEN,
 Thèse, 1967,
 The John Hopkins University,
 Baltimore, U.S.A.
- (48) H.H. CASPERS, H.E. RAST, and R.A. BACHANAN,
 Intermediate coupling energy levels for Nd^{3+} ($4f^3$) in LaF_3 .
 J. Chem. Phys., 42, 1965, p. 3214.
- (49) Y.K. CHOW,
 The absorption spectrum néodymium fluoride NdF_3
 Z. Physik, 124, 1947, p. 52.
- (50) R.A. BUCHANAN, H.E. RAST, and H.H. CASPERS
 Infrared absorption of Ce^{3+} in LaF_3 and CeF_3
 J. Chem. Phys., 44, 1966, p. 4063.

- (51) W.F. KRUPKE, and J.B. GRUBER
Energy levels of Er^{3+} in LaF_3 and coherent émission at
1,61 μm .
J. Chem. Phys., 41, 1964, p. 1 225.
- (52) W.F. KRUPKE and J.B. GRUBER
Absorption and fluorescence spectra of Er^{3+} ($4 f^{11}$) in
 LaF_3
J. Chem. Phys., 39, 1963, p. 1 024.
- (53) J.F. PARRISH, C.H. PERRY, and R.P. LOWNDES
Far infrared stark and Zeeman splitting of Er^{3+} in the
lanthanide fluorides.
Phys. Letters, 31 A, 1970, p. 263.
- (54) J.F. PARRISH, R.P. LOWNDES, and C.H. PERRY
Far infrared electronic and vibronic transitions of Nd^{3+}
in the tysonite lanthanide fluorides.
Phys. Letters, 29 A, 1969, p. 133.

NOM DE L'ETUDIANT : STRIMER Pierre

Nature de la thèse : Doctorat d'UNIVERSITE

Vu, Approuvé

et permis d'imprimer

NANCY, le 10 Septembre 1971

Le Président du Conseil de l'Université de NANCY I

A handwritten signature in dark ink, appearing to be 'J.R. Pichery', is written over a faint circular stamp. The signature is fluid and cursive, with a long horizontal stroke extending to the right.

J.R. PICHERY

